Elektrizitätsleitung durch Glas.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

vorgelegt von

Friedrich P. Kerschbaum

aus Villach (Österreich).

Mit 7 Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Le Blanc und Des Coudres.

Leipzig, den 4. Februar 1910. Der Prokanzellar: K. Rohn.

Sonderabdruck
aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“
LXXII. Band, 4. Heft.

Einleitung.

Die Beobachtung, dass durch Glas eine Elektrizitätsleitung stattfindet, deren Stärke unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Glassorten wechselt, ist schon sehr alten Datums.

Um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts trat man der Frage nach der Natur dieser Leitung durch Glas näher und erkannte, dass gleichzeitig mit dem Durchgange der Elektrizität chemische Veränderungen einhergehen, und man daher elektrolytische Leitung anzunehmen habe. Speziell Buff und Beetz[1]) beschäftigten sich eingehender mit der Erscheinung der galvanischen Polarisation an Glas.

Bei den Versuchen, die meistens bei der Temperatur von 100 bis 200° vorgenommen wurden, brachte man Glas in der Form von Platten oder Reagenzrohren auf beiden Seiten mit einer leicht schmelzenden Metallegierung oder Quecksilber in Berührung und schuf dadurch eine Anordnung, bei der ein Ladungsausgleich zwischen den beiden Metallbelegungen nur durch die Masse des erwärmten Glases stattfinden konnte. Schloss man dieses System, ein empfindliches Galvanometer und ein Daniellelement zu einem Stromkreis, so fand man, dass der Strom, welcher durch die E. K. des Elementes hervorgerufen wurde, im ersten Momente einen relativ bedeutenden Wert zeigte, schnell jedoch absank und schliesslich so gering wurde, dass er vom eingeschalteten Galvanometer nicht mehr angegeben wurde.

Den Grund dieser Stromschwächung sah Buff in der mit der Dauer des Stromes allmählich wachsenden Gegenkraft der Polarisation. Diese steige schliesslich zu einem Werte an, welche der E. K. des Daniellelementes nahezu gleichkomme, so dass der dann durchfliessende Strom zu schwach sei, um das verwendete Galvanometer noch merklich abzulenken. Wohl hatte Buff die Gegenkraft der Polarisation mit

[1]) Buff, Lieb. Ann. **90**, 257 (1854). — Beetz, Pogg. Ann. **92**, 452 (1854).

wachsender Elementezahl, also Erhöhung der primär angelegten Spannung, nur wenig wachsend gefunden, weitere Schlüsse hieraus aber nicht gezogen.

Im Jahre 1884 veröffentlichte E. Warburg[1]) seine bekannte wichtige Arbeit: „Über die Elektrolyse des festen Glases", in welcher er eine wesentlich abweichende Erklärung der eben beschriebenen Erscheinungen gab und verschiedene Gesetzmässigkeiten, die sich ihm bei der Elektrolyse von Natronglas ergeben hatten, quantitativ festlegte.

Bei Wiederholung der Versuche von Buff mit einer höhern primären Spannung (etwa 60 Volt) und bei einer Temperatur von 290° fand er, dass auch dann eine sehr bedeutende Stromschwächung eintrat. Binnen einer Stunde war der Wert der Stromstärke auf rund den tausendsten Teil des beobachteten Anfangswertes zurückgegangen. Wollte man auch in diesem Falle zur Erklärung das Auftreten einer E. K. der Polarisation annehmen, so müsste diese den Wert von fast 60 Volt erreichen! Derartige E. K. hat man aber bei chemischen Vorgängen überhaupt noch nie beobachtet.

Warburg kam daher zur Ansicht, dass Polarisationserscheinungen nur eine untergeordnete Rolle bei der Stromschwächung spielen, und der Hauptgrund für letztere in der Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht von SiO_2 zu suchen sei. Glas schliesse sich also in dieser Hinsicht den unipolaren Leitern an.

Warburgs Versuche wurden an Rohren aus natronreichem Thüringer Glas angestellt, wobei Quecksilber als Elektrodenmaterial diente. Bei seinen Versuchsbedingungen konnte er feststellen, dass der einzige beobachtbare chemische Vorgang, der den Abfall der Stromstärke und somit die Ausbildung der schlecht leitenden Schicht begleitete, in einer Abscheidung von *Na* an der Kathode bestand. Daher war als Grund für den hohen Widerstand der Schicht eine Verarmung derselben an *Na* anzunehmen. Weiter erschien die Vorstellung gegeben, dass deren Sitz an der Anodenseite der Glasmasse zu suchen sei. In der Tat wurde die Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht, welche sich dem Auge zu erkennen gab, indem sie die Farben dünner Blättchen hervorbrachte, vollkommen vermieden, wenn man *Na*-Amalgam als Anodenbelegung verwandte und so eine Verarmung der Anodenseite der Glasmasse an *Na* verhinderte.

Bei Versuchen, den Widerstand der schlecht leitenden Schicht zu bestimmen, konnte Warburg beobachten, dass dieser Widerstand keinen

---

[1]) Wied. Ann. **21**, 622 (1884).

konstanten Wert besass, sondern bei Erhöhung der anliegenden Spannung abnahm. Denn die Stromstärke wuchs schneller, als dem Ohmschen Gesetze entsprach. Diese Abweichungen, die noch bei einer Stromstärke von 1.10^{-5} Amp. auftraten, glaubte Warburg durch die Stromwärme erklären zu können. Es ist selbstverständlich, dass eine solche Erklärungsmöglichkeit dann gegeben ist, wenn über die Dicke der schlecht leitenden Schicht eine entsprechende Annahme gemacht wird. Indem Warburg für deren Dimension die Grössenordnung von 1.10^{-4} mm ansetzte, konnte er die beobachteten Abweichungen als Folgen Joulescher Wärme deuten. Doch hat er selbst diesen Erklärungsversuch später wieder zurückgezogen, ohne einen neuen zu geben[1]).

Mit weitern Untersuchungen über die schlecht leitende Kieselsäureschicht hat sich Warburg nicht viel beschäftigt. Denn unter seinen Versuchsbedingungen war die Intensität des übrigbleibenden Leitungsstromes so gering, dass es aussichtslos erscheinen musste, dessen Existenz gegebenenfalls mit beobachtbaren chemischen Veränderungen zu verknüpfen und daraus einen Rückschluss auf die Natur der schlecht leitenden Schicht und deren Elektrizitätsleitung zu ziehen.

Änderungen der Versuchsbedingungen verschieben jedoch die Verhältnisse wesentlich, so dass der „Leitungsstrom" und hiermit zusammenhängende Erscheinungen eine Grössenordnung erreichen, die elektrochemische Beziehungen auffinden lässt.

Ausser diesen Versuchen, bei denen reine Quecksilberelektroden zur Anwendung kamen, hat Warburg die Elektrizitätsleitung durch Glas für den Fall der Verwendung einer *Na*-Amalgamanode eingehend studiert und ist auf diesem Wege zu sehr bemerkenswerten Schlüssen gekommen. Da die Kenntnis seiner Resultate zum Verständnis der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen wesentlich ist, seien die betreffenden Ergebnisse zusammengefasst:

Durch Verwendung einer *Na*-Amalgamanode wurde, wie schon erwähnt, die Ausbildung der schlecht leitenden Schicht vermieden, und es konnte dann durch ein dünnwandiges Reagenzrohr aus Natronglas von 26 qcm durchströmter Glasoberfläche und einer Dicke von 0·031 cm bei 300° und einer angelegten Spannung von etwa 60 Volt ein dauernder Strom von 0·06 bis 0·08 Amp. fliessen, der eine genaue quantitative Bestimmung der kathodisch ausgeschiedenen *Na*-Menge zuliess. Die

[1]) Als analoge Abweichungen vom Ohmschen Gesetz von F. Tegetmeier (Wied. Ann. **41**, 18, 1890) an dicken Quarzplatten beobachtet, in denen die Existenz von Schichten überhaupt nicht angenommen werden konnte.

Versuche ergaben, dass die abgeschiedene *Na*-Menge der durchgeleiteten Strommenge streng proportional war, das Faradaysche Gesetz daher galt.

Während man auf diese Weise in der Lage ist, das im Glas ursprünglich enthaltene *Na* durch solches aus dem Amalgam zu ersetzen, geht mit einem derartig elektrolysierten Glas keine sichtbare Veränderung vor sich, und es verhält sich auch in optischer Beziehung wie gewöhnliches Glas.

In Analogie mit den Erscheinungen in wässerigen Lösungen sollte man annehmen, dass beim Durchgange des elektrischen Stromes eine Wanderung beider Ionen, der positiv geladenen *Na*-Ionen in der einen und der negativ geladenen Silikationen in der andern Richtung stattfände. Warburg erwartete demgemäss die Bildung einer Natriumsilikatschicht an der Anode. Da jedoch von einer derartigen Schicht absolut nichst wahrnehmbar und auch — in sorgfältigen speziellen Versuchen — eine Verschiebung der Glasmasse bei der Elektrolyse überhaupt nicht, also auch nicht in der Richtung nach der Anode hin, festzustellen war, so ergab sich mit erheblicher Sicherheit der Schluss, dass die Silikationen im Glase praktisch unbeweglich sind und an der Elektrizitätsleitung nicht merkbar teilnehmen; letztere geschieht lediglich durch die Natriumionen. Schliesslich stellte er fest, dass für unverändertes Natronglas, also das System *Na*-Amalgam—Natronglas—*Na*-Amalgam, das Ohmsche Gesetz gilt.

Im Anschlusse an Arbeiten über die Elektrizitätsleitung in kristallisiertem Quarz sind später von Tegetmeier [1]), einem Schüler Warburgs, Versuche gemacht worden, auch andere Metalle in der Form ihrer Amalgame in Natronglas einzuführen. Dieselben hatten nur bei *Li*-Amalgam ein positives Ergebnis. Die Einwanderung von *Li*-Ionen in das Natronglas gab sich auch direkt dem Auge zu erkennen, indem das ursprünglich klare Glas sich in eine schneeweisse Schicht umwandelte, soweit eben *Li* in das Glas eindrang. Für derartig umgewandeltes Glas erwies sich das Ohmsche Gesetz als gültig.

Es sei noch hervorgehoben, dass von Tegetmeyer niemals im Kathodenraum *K* und *Ca* aufgefunden werden konnte, obwohl doch diese Metalle in der Masse des Glases ebenfalls reichlich enthalten waren [2]).

---

[1]) Wied. Ann. **41**, 19 (1890).

[2]) Natronglas enthält im Mittel: 10 bis 15% Na_2O; 3 bis 6% K_2O; 16 bis 20% CaO; Spuren anderer Oxyde, der Rest ist SiO_2. Warburg (loc. cit.) hat geringe Mengen Kalium im kathodischen Quecksilber nachweisen können.

Untersuchungen an Natronglas.

1. Der Apparat und die Versuchsanordnung.

Nachdem zunächst mit der von Warburg benutzten Anordnung einige Versuche wiederholt, und seine Resultate bestätigt worden waren[1]), wurde eine neue Anordnung erdacht. Denn zur Erreichung möglichst genau reproduzierbarer Werte und einer zahlenmässigen Festlegung der Vorgänge bei der Elektrolyse des Glases erschien es wünschenswert, diesen Stoff in geometrisch besser definierter Gestalt zu untersuchen, als es bei Verwendung von geblasenen Glasröhren möglich war. Es wurden deshalb planparallele, geschliffene Platten aus Glas dem Durchgange des elektrischen Stromes unterworfen, indem an den beiden Seiten der Platten durch Metallbelegungen Elektroden geschaffen wurden.

Überblickt man die Literatur über Untersuchungen der Elektrizitätsleitung in festen Stoffen, so begegnet man immer wieder derselben experimentellen Schwierigkeit: der Herstellung einwandfreier Kontakte. Man hat die verschiedensten Mittel verwendet, zwischen Elektrodenplatten, die meist aus *Pt* bestanden, und festen Stoffen, seien es nun Oxyde, Sulfide oder Verbindungen von „Salzcharakter" definierte Kontakte zu erhalten. Verwendung von Blattgold, Graphit[2]), galvanischem Verkupfern[3]) oder Platinieren durch Einbrennen einer Platinierungsflüssigkeit[4]) haben im Verein mit der Anwendung starken Druckes[5]) sicherlich mechanisch einwandfreie Kontakte erzielen lassen. Und dennoch zeigten sich auch bei sorgfältigem Arbeiten häufig Störungen durch Kontaktveränderlichkeit[6]).

Ein Grund hierfür liegt wohl im Auftreten von Zersetzungsprodukten an den Elektroden für den Fall elektrolytischer Leitung. An einen brauchbaren Kontakt muss daher auch die Forderung gestellt werden, dass er aus einem Material bestehe, welches die Produkte der Elektrolyse, ohne merkbare Änderung der eigenen Leitfähigkeit, aufnehmen kann.

Aus diesen Überlegungen und Erfahrungen ergab sich, dass Queck-

---

[1]) Roberts-Austen (Molekulare Porosität, Engineering **55**, 608, 630; **59**, 742) hat Warburgs und Tegetmeiers Versuche ebenfalls wiederholt und einige weitere unentschiedene Experimente über Einwanderung von Metallen in Glas angestellt.

[2]) Rosenthal, Wied. Ann. **43**, 700 (1891).

[3]) O. Reichenheim, Diss. Freiburg i. B. 1906.

[4]) F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505 (1906).

[5]) L. Graetz, Wied. Ann. **29**, 314 (1886).

[6]) Streintz, Leitvermögen gepresster Pulver. Stuttgart 1903.

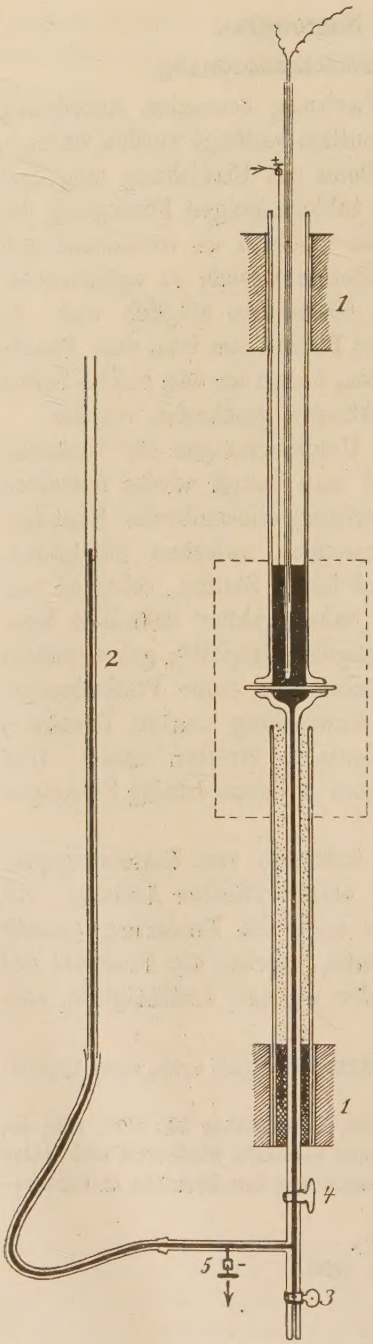

Fig. 1.

silberelektroden jedenfalls beizubehalten waren. Sie bewährten sich auch ausgezeichnet.

Spezielle Versuche zeigten, dass der bestehende Wert der Stromstärke unverändert blieb, wenn der Druck, unter dem das Quecksilber an den festen Körper gepresst wurde, von 1 cm Quecksilberhöhe auf 50 cm gesteigert wurde.

Der Apparat, welcher eine Elektrolyse von Glasplatten unter Verwendung von Quecksilberelektroden bei Temperaturen bis zu 350° gestattete, ist in seinen wesentlichen Teilen in nebenstehender Fig. 1 abgebildet.

Durch eine Einspannvorrichtung aus Messing, die in der Figur durch die beiden Metallbacken (1) angedeutet ist, konnten zwei gerade Rohre aus schwerschmelzbarem Glase mit wulstförmig verstärkten und plan geschliffenen Enden einander derart gegenübergestellt werden, dass sie vollkommen aufeinander passten, was durch exakte Ausführung des Einspannapparates und entsprechende Feinregulierung erreichbar war. Zwischen die geschliffenen Enden wurde die zu elektrolysierende Platte (planparallel und gleichmässig dick auf $\pm$ 0·002 mm) gebracht. Presste man an diese die beiden Schliffflächen der Rohre durch eine starke Feder an, so war die Platte, ohne Verwendung irgend welchen Dichtungsmittels, quecksilberdicht eingespannt. Das Anodenrohr war ein gerades, zylindrisches Glasrohr von 10 mm Innenweite, 1·5 mm

Wandstärke und 22 cm Länge; es zeigte am untern Ende die angedeutete, wulstförmige Verstärkung mit planer, 3 mm breiter Schliffläche. Aufgesetzt auf die Glasplatte und mit Quecksilber gefüllt, gab es als Elektrode eine Kreisfläche von 10 mm Durchmesser.

Wurde als Anode nicht Quecksilber, sondern *Na*-Amalgam verwendet, so verdrängte man die Luft durch getrockneten, reinen Wasserstoff. Als anodische Stromzuführung diente ein dünner Eisendraht, da sich bekanntlich *Pt* in heissem Quecksilber ziemlich rasch löst.

Das Kathodenrohr war komplizierter gestaltet. Bei einer der Anodenfläche gleichen Kathodenfläche sollte die Menge des kathodischen Quecksilbers auf ein Minimum reduziert werden, um die Analyse des ausgeschiedenen Metalles zu erleichtern. Ein sehr starkwandiges Kapillarrohr von 1 mm Lumen wurde, wie aus der Fig. 1 zu ersehen, am obern Ende mit einer flachen, becherförmigen Erweiterung von 10 mm Durchmesser und einer wulstförmigen Verstärkung versehen, an welcher die entsprechende Schliffläche angebracht wurde. Das untere Ende dieses Kapillarrohres trug zwei Glashähne und ein kapillares seitliches Ansatzrohr, in welches die *Pt*-Elektrode (5) eingeschmolzen war; durch einen passenden Gummischlauch konnte dieser Ansatz mit dem vertikal verschiebbaren Glasrohr (2) verbunden werden. Zum Versuche wurde nur die Platte und je 5 cm der Elektrodenrohre auf die gewünschte höhere Temperatur gebracht. Zentrisch mit den Elektrodenrohren konnte nämlich ein kleiner elektrischer Ofen verschoben werden. Durch Abdecken seiner Endflächen mit Asbestpappe und *Al*-Blech wurde jede Luftströmung im Innern dieses Ofens vermieden.

Eine derartige Anordnung brachte es aber mit sich, dass die Glasrohre auf wenige Zentimeter einen Temperaturabfall von rund 300° auszuhalten hatten. Während das Anodenrohr, welches zu 4 cm Höhe mit Quecksilber gefüllt war, dieser Anforderung entsprach, wurde zum Schutze gegen ein Springen des quecksilbergefüllten Kapillarrohres folgende Einrichtung getroffen: Das Kapillarrohr wurde bald oberhalb des Hahnes (4) mittels Bleiglätte-Glycerinkitt in ein weiteres starkes Glasrohr eingekittet, das fast bis zur Ausbauchung emporreichte, und der zwischen Kapillarrohr und Glasrohr hierdurch gebildete Hohlraum mit Kupferoxydpulver ausgefüllt. Auf diese Weise erreichte man, dass das Temperaturgefälle auf eine grössere Strecke ausgedehnt wurde.

Quecksilber wurde in das Kathodenrohr eingeführt, indem man die Hähne (3) und (4) öffnete und es durch das Ende bei (3) mittels Gummischlauch und Niveaubirne in dem Kapillarrohr und dem damit kommunizierenden Rohr (2) langsam emporsteigen liess; waren diese beiden

Rohre gefüllt, so schloss man Hahn (3). Diese Füllung fand statt, wenn die Platte in den Apparat zwar eingesetzt, jedoch noch nicht eingespannt war. Die durch das aufsteigende Quecksilber verdrängte Luft konnte also leicht zwischen den Schliffflächen austreten. Erst wenn das Quecksilber den ganzen Kathodenraum einnahm, presste man die Rohre durch Federkraft an die Platte.

Es ist selbstverständlich, dass die Rohre sorgfältigst gereinigt und getrocknet waren; dennoch erwies es sich als zweckmässig, das Einfüllen des Quecksilbers in das Kathodenrohr dann vorzunehmen, wenn dieses möglichst warm war, weil dadurch das Hängenbleiben von Luftbläschen an der Glaswand vermieden wurde. Unter diesen Vorsichtsmassregeln hat sich ein Auskochen des Kathodenrohres im Vakuum vor Beginn der Elektrolyse als unnötig gezeigt.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 skizziert und gliedert sich in:

A. den eben beschriebenen Apparat zur Elektrolyse von Platten,

B. die an diesen angeschlossene Messanordnung,

C. eine davon unabhängige Anlage zur elektrischen Heizung,

D. die Einrichtung zur elektrischen Temperaturmessung.

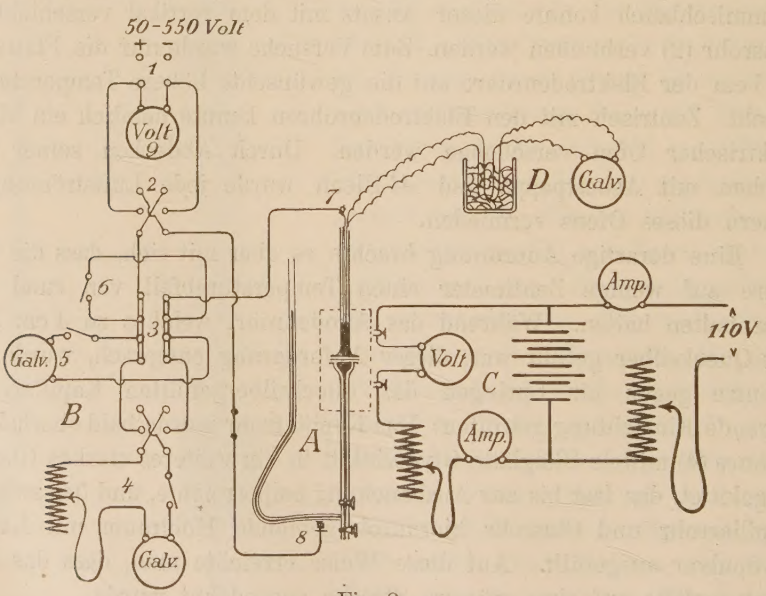

Fig. 2.

Die gesamte Messanordnung war auf Glas aufgestellt, mit Paraffin isoliert und zeigte keinen Isolationsfehler. Während über den Untersuchungsapparat *A* an dieser Stelle nichts weiter zu berichten ist, sei nachfolgend die Messanordnung näher beschrieben.

Als Stromquelle dienten zwei grosse Akkumulatorenbatterien zu je 160 Volt und der eine Ast der städt. Gleichstromleitung zu 220 Volt. Hierdurch konnten Potentialdifferenzen bis zu rund 550 Volt erreicht werden. Den positiven Pol der Kombination bildete, von Spannungen von 220 Volt aufwärts, der Nulleiter des städt. Netzes, und nur der negative Pol hatte ein vom Erdpotential verschiedenes Potential. Der positive Strom wurde zuerst zu den Messapparaten, dann zum Untersuchungsapparat und von diesem zum negativen Pol geführt. Hierdurch erreichte man, dass die Messapparate — die verschiedenen Amperemeter — Erdpotential, bzw. nur den geringen notwendigen Spannungsabfall aufwiesen, ein Umstand, der für eine Anordnung nur vorteilhaft ist.

Die angelegte Spannung konnte von 10 zu 10 Volt variiert werden und wurde durch Präzisionsinstrumente (9) (Voltmeter von Siemens & Halske, mit Messbereichen bis 3, 15, 150 und 150, 750 Volt) bestimmt.

(1) ist der Hauptschalter. Der positive Strom wurde vom positiven Pol über eine Wippe zu einer leitenden Schiene (3) geführt, welche auf mehrfache Weise mit einer zweiten solchen Schiene verbunden werden konnte; diese Verbindung konnte nämlich hergestellt werden:

a. durch eine Wippe und ein Siemens & Halskesches Galvanometer (4) mit Spiegelskala und Zeigerablesung [1 Teilstr. $= 2{\cdot}45.10^{-7}$ Amp.[1]), Widerstand 408 Ω] und passendem induktionsfreiem Nebenschluss; oder

b. durch ein d'Arsonvalgalvanometer (5) von Edelmann mit Fernrohrablesung, dessen Empfindlichkeit etwa zehnmal so gross war ($= 2.10^{-8}$ Amp., Widerstand 375 Ω), oder

c. durch einen Kupferbügel (6). Diese letztere Verbindung der beiden Schienen wurde nur dann unterbrochen, wenn an den Galvanometern Messungen vorgenommen wurden; sie diente dazu, die Instrumente zu schonen. Die durch den Tausch eintretende Widerstandsänderung kam nicht in Betracht.

Jedes der Galvanometer hatte noch seinen eigenen Stromschlüssel. Von der zweiten leitenden Schiene wurde nun der Strom zum Eisendraht geführt, der in die anodische Quecksilbermasse tauchte. Die kathodische Quecksilberbelegung der Platte stand durch die eingeschmolzene Platinelektrode und eine Sicherung aus dünnstem umsponnenen Silberdraht mit dem negativen Pol der Stromquelle in Verbindung.

Für genaue Untersuchungen an Glas ist eine gute Temperaturkonstanz unbedingt erforderlich. Zur Heizung wurde deswegen ein

[1]) Diese Grösse ist der Wert der im folgenden angenommenen Einheit der Stromstärke.

elektrischer Ofen aus Nickeldraht verwendet, der bei einem Energieaufwand von 40—45 Watt Temperaturen zwischen 300 und 350° konstant halten liess. Seine Höhe betrug 10 cm, sein Aussendurchmesser 9 cm, das Innenrohr war 3·5 cm weit. Gegen Wärmeverlust wurde er durch gebrannte Magnesia und *Al*-Blech geschützt. Die Versuchsanordnung verlangte ein beiderseits offenes Heizrohr; hatte man den Ofen in die gewünschte Stellung gebracht, so wurden die offenen Enden sorgfältigst mit Asbestpappe und *Al*-Blech abgedeckt.

War man in der Lage, den Ofen auch für Versuche von langer Dauer mit konstanter Stromstärke zu heizen, so waren die Bedingungen für eine gute Temperaturkonstanz ohne Anwendung eines Thermoregulators gegeben. Die beiden Ofenklemmen wurden zu diesem Zwecke über einen variablen Widerstand und ein Amperemeter mit einer Batterie aus fünf hintereinander geschalteten Akkumulatoren grosser Kapazität verbunden. Die Pole dieser Batterie waren gleichzeitig über einen entsprechenden variablen Widerstand und ein Amperemeter an die 110 Voltleitung angeschlossen. Die fünf Akkumulatoren konnten so als „Pufferbatterie“ benutzt werden; führte man ihr einen Strom zu, der um geringe Bruchteile eines Ampere kleiner war, als der Strom, der durch die Heizspirale des Ofens floss, so erhielt sich die Spannung auf Zehntelvolt mehrere Tage lang konstant. Es konnte also jede beliebige Spannung bis zu 10 Volt an die Ofenklemmen gelegt und damit jede gewünschte Temperatur (bis 340°) erreicht und konstant gehalten werden. Die Versuche ergaben, dass diese Anordnung bei 320° eine Temperaturkonstanz auf $\pm$ 0·2° für die Dauer mehrerer Stunden erzielen liess.

Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Silberkonstantan. Die eine Lötstelle der beiden voneinander isolierten Drähte wurde in einem dünnwandigen Glasrohr in die anodische Quecksilbermasse bis dicht über die zu untersuchende Platte eingeführt. Die beiden andern Enden des Paares wurden an Kupferdrähte gelötet, und diese zweiten Lötstellen in Glasrohre gelegt und in ein Gefäss mit schmelzendem Eis gebracht. Die thermoelektromotorische Kraft wurde in bekannter Weise durch ein Siemens & Halskesches Pyrogalvanometer bestimmt.

2. Untersuchungen mit *Na*-Amalgamanoden.

Zu diesen und den folgenden Versuchen kamen in der Regel Platten aus derselben Sorte eines leichtschmelzenden, sog. „Thüringer“ Glases zur Verwendung mit einem hauptsächlichen Gehalt an *Na* und *Ca* neben

wenig *K*. Die Dimensionen der Platten waren möglichst genau einander gleich: Dicke 1·0 mm (gleichmässig dick auf $\pm$ 0·002 mm), die beiden Elektrodenflächen waren Kreise von 10 mm Durchmesser und lagen einander genau gegenüber. Die beobachteten Werte der Stromstärke sind somit direkt vergleichbar. Die Reproduzierbarkeit der gefundenen Beziehungen liess kaum zu wünschen übrig.

Mit dem beschriebenen Apparat wurden einige Messungen am System *Na*-Amalgam (1%) | Natronglas | Quecksilber vorgenommen. Wie zu erwarten stand, ergab sich auch unter den von Warburgs Versuchen abweichenden Bedingungen eine nahezu konstante Stromstärke während der Elektrolyse des Glases bei konstanter Spannung und die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes.

Weiter wurde auch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des Natronglases bestimmt. Die Messungen wurden unter langsamer Temperatureinstellung mit einer konstanten Spannung vorgenommen, die auch bei der höchsten erreichten Temperatur nur Stromstärken hervorrief, für welche ein Einfluss von Stromwärme nicht angenommen werden konnte.

Die gefundenen Zahlen enthält nachstehende Tabelle.

Tabelle 1.

Temp.	Stromstärke
260°	658
281	1059
290	1260
305	1762
321	2350

Der Temperaturkoeffizient, berechnet nach der Formel:

$$a = \frac{A_2 - A_1}{A_{305}(\vartheta_2 - \vartheta_1)}$$

(wo A die Leitfähigkeiten und ϑ die Temperaturen darstellen), ergibt sich somit für das Intervall von:

$$290—305^0 \text{ zu } a = +0{\cdot}0190,$$
$$305—321^0 \text{ zu } a = +0{\cdot}0209.$$

Über eine gesetzmässige Beziehung, die zwischen Leitfähigkeit und Temperatur besteht, wird später berichtet werden.

3. Untersuchungen mit reinen *Hg*-Anoden.

Eine Natronglasplatte von 1·0 mm Dicke wurde der Elektrolyse zwischen Quecksilberelektroden unterworfen und die zeitliche Abnahme

der Stromstärke, sowie die Ausbildung der schlechtleitenden Schicht verfolgt. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Angelegte Spannung	Temp.	Zeit	Stromstärke in angen. Einheiten
390 Volt	319°	0 Min. 10 Sek.	18400
„ „	„	0 „ 30 „	5820
„ „	„	1 „	2450
„ „	„	2 „	1340
„ „	„	5 „	621
„ „	„	10 „	432
„ „	„	20 „	258
„ „	„	30 „	182
„ „	„	1 Std. 0 „	99
„ „	„	1 „ 30 „	83
„ „	„	2 „ 0 „	73
„ „	„	24 „ 0 „	49
„ „	„	25 „ 0 „	48

Der Tabelle entnimmt man, dass zu Beginn des Stromdurchganges die Stromstärke rapid sank, bald jedoch geringere Änderungen zeigte und schliesslich einen nahezu konstanten Wert erreichte, der mit der getroffenen Versuchsanordnung bequem zu messen war. Bildete sich, wie Warburg annahm, die schlechtleitende Schicht an der Anoden-

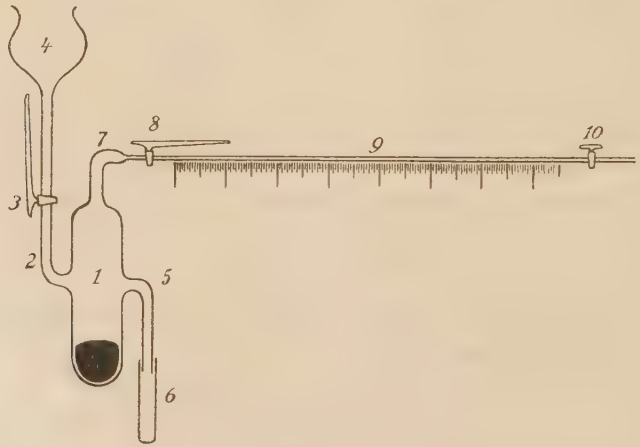

Fig. 3.

seite des elektrolysierten Glases aus, so blieb die übrige Masse des Glases durch die Elektrolyse ungeändert; an der Kathodenseite musste daher auch unter diesen Umständen äquivalent der durchgeflossenen Strommenge *Na* ausgeschieden werden. Um diesen Schluss zu bestätigen, waren *Na*-Mengen quantitativ zu bestimmen, die durch eine Stromstärke

von der Grössenordnung 1.10^{-5} Ampere zur Ausscheidung kommen. Zu diesem Zwecke wurde die im folgenden beschriebene Methode verwendet.

Das Prinzip derselben war, das kathodisch gebildete *Na*-Amalgam mit Salzsäure zu zersetzen und den entwickelten H_2 zu messen. Als Zersetzungsapparat diente beistehend skizzierte Anordnung, die vor jedem Versuch völlig mit luftfreier Salzsäure gefüllt wurde (Fig. 3).

(1) war der eigentliche Zersetzungsraum, ein unten geschlossenes Glasrohr von etwa 10 ccm Volumen. Durch ein seitlich angeschmolzenes Rohr (2) und den Hahn (3) konnte dieser Raum mit dem Trichter (4) verbunden werden, der zur Einführung des *Na*-Amalgams diente. Der zweite seitliche Ansatz (5) war an seinem Ende durch eine nicht zu kleine, dünnwandige Gummikappe abgeschlossen; denn es erschien selbstverständlich notwendig, einen Wandteil des Zersetzungsgefässes dehnbar zu machen, um in dem anfangs, wie schon gesagt, ganz mit luftfreier Salzsäure gefüllten und abgeschlossenen Raum eine Gasentwicklung nach Beschickung mit dem Amalgam überhaupt zu ermöglichen; auch durfte der Druck, unter dem das Gas schliesslich stand, nur gering sein.

Am obern Ende des Raumes (1) setzte sich ein seitlich angebogenes Glasrohr (7) an, das in ein Kapillarrohr überging; an dieses schloss sich Hahn (8) (kapillar durchbohrt), daran ein 28 cm langes Kapillarrohr 9 möglichst gleichmässigen Lumens, welches an seinem Ende noch den Hahn (10) trug.

Das Kapillarrohr (9) diente zur Messung der entwickelten H_2-Menge. Es wurde durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Die Länge der Gassäule konnte durch eine Spiegelglasskala bestimmt werden. Der Innendurchmesser des Kapillarrohres betrug 1·86 mm (im Mittel).

Würde man mit diesem Apparat bei Zimmertemperatur zu arbeiten versuchen, so fände man bei der Zersetzung des Amalgams überhaupt keine oder eine viel zu geringe Gasentwicklung. Denn der H_2 bliebe in der Flüssigkeit gelöst. Um dieses zu verhindern, wurde bei einer Temperatur von 90 bis 100° gearbeitet, bei der die Löslichkeit zu vernachlässigen ist[1]). Es wurde deshalb der ganze Apparat vor Überführung des Gases in die Messröhre längere Zeit unter starkem Schütteln in einen Thermostaten von gewünschter Temperatur gehalten. War man sicher, dass die Zersetzung des Amalgams beendet war, und das gesamte entwickelte Gas im Rohre (7) und im obersten Teil von (1) sass, so füllte man den Trichter (4) mit heisser, ausgekochter Säure, öffnete die Glashähne und führte derart durch hydrostatischen Druck

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen. 3. Aufl. S. 600.

das Gas aus dem Zersetzungsraum in den Messraum über; während dieser Überführung musste der ganze Apparat auf der hohen Temperatur erhalten werden. Befand sich alles Gas im Raume (9), so wurde Hahn (8) geschlossen, und der Apparat aus dem Thermostaten gebracht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur und Einstellen auf Atmosphärendruck las man die Menge der entwickelten Gassäule ab, reduzierte auf Normalbedingungen und fand so die Menge des gebildeten H_2.

Unter solchen Messbedingungen stand das Gasvolumen nur mit der minimalen Flüssigkeitsmenge, die sich gleichzeitig im Kapillarrohr befand, in Verbindung. Die dadurch verursachte Fehlerquelle zahlenmässig in Betracht zu ziehen, schien im Hinblick auf andere mögliche Versuchsfehler unnötig.

Eine Natronglasplatte von 1 mm Dicke, in der durch Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt war, wurde mit frischen Quecksilberelektroden von neuem der Elektrolyse unter Versuchsbedingungen wie in Tabelle 2 unterworfen. Durch Aufnahme der Stromstärke-Zeitkurve konnte die durchgesandte Strommenge bestimmt und somit die ausgeschiedene *Na*-Menge berechnet werden.

Nach passender Zeit unterbrach man die Elektrolyse, liess den Apparat erkalten und führte das kathodisch gebildete *Na*-Amalgam in den Zersetzungsapparat. Es braucht wohl nicht betont zu werden, dass diese Überführung unter aller Sorgfalt erfolgte. Das Amalgam kam nie mit Luft oder Wasser in längere Berührung, denn es wurde in ein Bechergläschen, das zum Teil mit Benzin gefüllt war, abgelassen, wohin auch die an der Wand des Kathodenraumes und an der Glasplatte haftenden Amalgamreste gespült wurden. Von dort füllte man das Amalgam samt dem Benzin in den Trichter des Zersetzungsapparates, überdeckte es mit einer Schicht luftfreien kalten Wassers, um ein Eindringen von Benzin in den Zersetzungsraum zu verhindern[1]), und liess gleich darauf das Amalgam einfliessen. Hierauf wurde dann in beschriebener Weise die Zersetzung vorgenommen.

Zwei solcher Bestimmungen wurden ausgeführt.

Tabelle 3.

	Durch die Strommenge abgeschiedene *Na*-Menge berechnet	Dieser *Na*-Menge entspricht ein H_2-Volumen unter Normalbedingungen berechn. zu	H_2-Volumen gefunden
1.	0·504 mg	245 cmm	231 cmm
2.	0·848 „	412 „	380 „

[1]) Die Einwirkung von kaltem Wasser auf verdünntes *Na*-Amalgam erfolgt äusserst langsam.

Man entnimmt der Tabelle, dass die gefundenen H_2-Volumina um 5, bzw. 8% zu klein sind. Berücksichtigt man jedoch die geringen *Na*-Mengen, die durch diese Methode noch bestimmbar sind, so scheint der relativ grosse Fehler verständlich.

Aus dem Resultat darf wohl der Schluss gezogen werden, dass an Glasplatten, in deren anodischem Teil eine schlechtleitende Schicht erzeugt ist, *Na* entsprechend der Strommenge kathodisch ausgeschieden wird.

4. Näheres Studium der schlechtleitenden Schicht.

Wie früher mitgeteilt, hatte Warburg für die Dicke der *Na*-armen Schicht zunächst die Grössenordnung von $1 \cdot 10^{-4}$ mm angenommen. Berücksichtigt man jedoch die *Na*-Mengen, welche durch langdauernde Elektrolyse einer Glasplatte entzogen werden können, so findet man, dass die Dicke der Schicht unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen einige Hunderstel mm betragen muss, selbst unter der ungünstigsten Annahme, es könne das gesamte in der Platte vorhandene *Na* derselben durch den Strom entführt werden.

Solche Dimensionen von Schichten lassen sich aber durch einfache mechanische Bestimmung experimentell fassen.

a. Versuche durch Abschleifen. Schliff man von einer Glasplatte, in der man durch Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt hatte, auf der Anodenseite mehr und mehr ab, so erhielt man schliesslich eine Platte, deren Leitfähigkeit der der ursprünglichen unter Berücksichtigung der geringern Dicke völlig gleich war. Ein Abschleifen von der Kathodenseite her in gleichem Mass war praktisch ohne Wirkung.

Nachstehender Versuch legt die Verhältnisse zahlenmässig klar; er wurde an einer Platte angestellt, in welche man eine schlechtleitende Schicht unter den Bedingungen wie in Tabelle 2 angegeben, erzeugt hatte. Nach jedem Abschleifen wurde die Platte in den Elektrolysierapparat wieder eingesetzt und die Stromstärke unter vergleichbaren Bedingungen bestimmt.

Tabelle 4.

Temperatur	Spannung	Abgeschliffene Schichtdicke	Stromstärke
320°	388 V	—	48
„	„	0·005 mm	62
„	„	0·012 „	96
„	„	0·025 „	290
„	„	0·045 „	90000

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die schlechtleitende Schicht in der untersuchten Platte eine Dicke von 0·030 bis 0·045 mm hatte, denn nach Abschleifen einer Schicht von 0·045 mm Dicke auf der Anodenseite verhielt sich die Platte so wie eine noch nicht elektrolysierte.

b. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Schicht wird noch in Abschnitt 8 gegeben werden. Bei höhern Temperaturen gehen nämlich mit der Masse der natriumarmen Schicht Veränderungen vor sich, wie sie bei unverändertem Glas nicht zu beobachten sind.

Erwähnt sei noch, dass Mylius[1]) eine Methode zur Erkennung verschiedenen Alkaligehaltes in Glas durch Färbung mit Jodeosin auch auf elektrolysiertes Glas anwandte und fand, dass die Anodenseite eine geringere Farbintensität aufwies als nicht elektrolysiertes Glas derselben Sorte, was er durch den geringern *Na*-Gehalt der Anodenschicht erklärte.

5. Untersuchungen an Glasplatten von 0·1 mm Dicke.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass die Dicke der schlechtleitenden Schicht, welche durch Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen im Glas entstand, mehrere Hundertstel mm betrug. Es musste daher möglich sein, eine Glasplatte durch energische Elektrolyse gänzlich in die Masse der schlechtleitenden Schicht überzuführen und zu einem neuen homogenen Stoff zu kommen.

Glasplatten von 0·1 mm Dicke konnten in relativ kurzer Zeit durch Elektrolyse unter Anwendung hoher Temperaturen und Spannungen in gewünschter Weise umgewandelt werden.

Zur Untersuchung gelangten Objektdeckglasplättchen, die aus einem grossen Vorrat sorgfältig ausgewählt wurden. Es liessen sich Platten finden, die bei einer Dicke von rund 0·1 mm auf $\pm$ 0·002 mm gleichmässige Dicke zeigten und daher ein quecksilberdichtes Einsetzen in den Untersuchungsapparat erlaubten.

Die Dimensionen der Platte, an welcher die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt wurden, betrugen: Dicke = 0·121 mm; Elektrodenflächen: Kreise von 10 mm Durchmesser; Gewicht des elektrolysierten Teiles der Platte = 21·6 mg (angenähert). In dieser Glasmasse befanden sich 2·0 mg *Na*, da eine quantitative Analyse den *Na*-Gehalt des untersuchten Glases zu 9·4% ergeben hatte.

Zum Verständnis der Tabelle 5 ist vorauszuschicken, dass an einer so dünnen Platte die Elektrolyse unter gemässigten Bedingungen — niederer Spannung und Temperatur — begonnen werden

[1]) Mylius, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 310 (1889).

muss, um ein Springen derselben unter der Wirkung des durchfliessenden Stromes zu verhindern. Nach bestimmten Zeiten wurde der Strom unterbrochen und das kathodische Quecksilber auf ausgeschiedenes *Na* untersucht.

Tabelle 5.

	Spannung	Temp.	Zeit	Stromstärke	Stromm. in Milliamp. St.	cmm H_2 Normalbedg. ber.	gef.
	225 V	234°	0 Min., 10 Sek.	6530			
	„	„	0 „ 30 „	1630			
	„	„	1 „	820			
	„	„	2 „	449			
	„	„	5 „	274			
	385 V	„	5 „ 30 „	1640			
	„	„	6 „	1020			
	„	„	10 „	343			
I	„	„	20 „	204			
	„	279°	20 „ 15 „	1700			
	„	„	21 „	938			
	„	„	28 „	490			
	„	„	2 Stund., 25 „	174			
	„	314°	25 „ 15 „	1650			
	„	„	26 „	723			
	„	„	3 „ 5 „	400			
	„	„	30 „	367			
	„	„	4 „ 50 „	290	0·435	182	176
	„	„	21 „	124			
	„	„	22 „ 10 „	120			
	„	338°	11 „	245			
II	„	„	15 „	224			
	„	„	28 „ 15 „	162			
	„	„	44 „	94			
	„	„	46 „	93	1·670	703	598
	552 V	340°	46 „ 10 „	188			
III	„	„	56 „	186			
	„	„	66 „	187	0·881	371	2
					Summe	1256	776

Aus der Tabelle ergeben sich folgende Resultate:

1. Nachdem eine bestimmte Strommenge die Platte durchflossen hatte, hörte das Sinken der Werte der Stromstärke auf, und letztere zeigte einen konstanten Endwert. Im mitgeteilten Fall war derselbe nach rund 40stündiger Elektrolyse erreicht. Dies deutete darauf hin, dass nunmehr in der Platte keine Veränderung weiter vor sich ging; die Platte war nach dieser Zeit ganz von der schlechtleitenden Schicht durchsetzt.

2. Zur Untersuchung der kathodisch ausgeschiedenen *Na*-Menge wurde nach einer Elektrolysendauer von 4 Stunden 50 Minuten, 46 und 66 Stunden der Strom unterbrochen, das kathodische Quecksilber

(also eventuell gebildetes Amalgam) in den Zersetzungsapparat gebracht, der in Abschnitt 3 eingehend beschrieben ist, und die entwickelte H_2-Menge bestimmt. Darauf wurde die Elektrolyse mit frischen Quecksilberbelegungen wieder fortgesetzt. Für die entsprechenden Zeiten wurde die durchgesandte Strommenge mittels graphischer Auswertung der Stromstärke-Zeitkurve ermittelt und daraus die H_2-Menge berechnet, welche hätte gefunden werden müssen, wenn *Na* äquivalent der Strommenge kathodisch ausgeschieden worden wäre.

Verglich man für die drei nacheinander ausgeführten Elektrolysen die berechneten H_2-Volumina mit den gefundenen, so zeigte sich:

In I war die gefundene H_2-Menge (innerhalb der Fehlergrenzen) gleich der berechneten. *Na* war somit äquivalent der Strommenge an der Kathode abgeschieden worden.

II ergab eine geringere gefundene H_2-Menge als berechnet. Gegen Ende dieser Elektrolyse hatte sich ein konstanter Wert der Stromstärke eingestellt.

Die Elektrolyse III verlief durchweg bei konstanter Stromstärke. Hierbei kam *Na* praktisch überhaupt nicht zur Abscheidung. Denn gefunden wurden 2 cmm H_2, eine Grösse, die völlig innerhalb der Versuchsfehler liegt. Hätte sich *Na* äquivalent der Strommenge ausgeschieden, so wäre ein H_2-Volumen von 371 cmm zu finden gewesen. Gleichzeitig ergab dieser Befund, dass auch andere Kationen wie $K^{\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ praktisch nicht ausgeschieden wurden.

Durch die Masse der schlechtleitenden Schicht fand somit der Stromdurchgang ohne merkbare Stoffabscheidung statt.

3. Berechnet man die gesamte ausgeschiedene *Na*-Menge aus der Summe der entwickelten H_2-Volumina, so findet man (entsprechend 776 cmm H_2) 1·61 mg *Na*. Hält man dieser Grösse die im Glase vor der Elektrolyse enthaltene *Na*-Menge von 2·0 mg gegenüber, so erscheint nur ein Teil des im Glas vorhandenen *Na* wanderungsfähig. Derselbe ergab sich für das untersuchte Glas zu rund vier Fünftel der Gesamtmenge.

Hiermit steht wohl ein Befund Tegetmeiers (loc. cit.) in Zusammenhang; verwandelte er Natronglas durch Einführen von *Li* in *Li*-Glas, so zeigte dieses Glas, quantitativ untersucht, noch zwei Fünftel des ursprünglichen *Na*-Gehaltes. Nur drei Fünftel des *Na* konnten somit durch *Li* ersetzt werden.

4. Als schliessliches Ergebnis der Tabelle 5 sei noch hervorgehoben, dass im Verlaufe der Elektrolysen durch die Strommenge mehr *Na* hätte ausgeschieden werden müssen, als im Glas überhaupt

vorhanden war, Strommenge und abgeschiedene *Na*-Menge also nicht in Beziehung stehen können. Die Strommenge (2·986 Milliamp.-Stund.) hätte bei quantitativer *Na*-Abscheidung 2·61 mg *Na* ausscheiden müssen, während im elektrolysierten Glas überhaupt nur 2·0 mg *Na* enthalten waren.

Diese nun gänzlich in eine schlechtleitende Masse umgewandelte Platte wurde noch zu nachfolgenden Versuchen benutzt.

1. Zwischen frischen Quecksilberbelegungen wurde bei 380 Volt und 320° mehrere Stunden lang Strom hindurchgeleitet und dann auf das Vorhandensein von Polarisation geprüft. Es liess sich keine konstatieren. Doch waren Messungen von Stromstärken kleiner als $2 \cdot 10^{-8}$ Ampere mit den getroffenen Anordnungen nicht ausführbar.

2. Zur Prüfung auf Unipolarität wurde die Stromrichtung umgekehrt: in beiden Richtungen war der Wert der Stromstärke derselbe.

3. Auch Erscheinungen von „Aufladung", wie sie aus der Gasleitfähigkeit bekannt sind, waren nicht zu beobachten. Denn die Stromstärke hielt sich auf dem Werte konstant, den sie 10 Sekunden nach Anlegen der Spannung erreicht hatte. Hierzu muss bemerkt werden, dass die Einstellungsdauer des verwendeten Galvanometers 10 Sekunden betrug.

4. Ein Einfluss von Stromwärme, der sich im gleichen Sinne wie eine etwaige Aufladung hätte äussern müssen, konnte nicht gefunden werden, in Übereinstimmung mit einer Berechnung der maximal durch den Strom in der Platte erzeugten Wärmemenge.

5. Schon Warburg (loc. cit.) hatte, wie mitgeteilt, erwähnt, dass in Glasplatten mit schlechtleitender Schicht Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auftreten. Es wurde daher auch in der dünnen, ganz umgewandelten Platte die zwischen Spannung und Stromstärke bestehende Beziehung experimentell aufgesucht. Zu diesem Zwecke wurden an die Platte bei konstanter Temperatur verschiedene Potentialdifferenzen angelegt, und die zugehörigen Stromstärken bestimmt. Das Ohmsche Gesetz zeigte sich nicht mehr gültig.

An seiner Stelle ergab sich eine andere Beziehung: Die Stromstärke änderte sich proportional dem Quadrat der Spannung.

Für diesen gesetzmässigen Zusammenhang wurde der Ausdruck „Parabelbeziehung" gewählt[1]).

[1]) Bekanntlich ist die Spannung-Stromstärkekurve bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes eine Gerade; bei Gültigkeit obiger Beziehung ist sie jedoch eine Parabel; daher die eingeführte Bezeichnung.

Es ergibt sich daher die Gleichung $J = K.E^2$, worin J die Stromstärke, E die Spannung, und K eine Konstante ist. Der Ausdruck $\frac{E^2}{J} = \frac{E}{\sqrt{J}} =$ konst. lässt die Genauigkeit der Gültigkeit der Parabelbeziehung aus nachstehender Tabelle erkennen. (Höhere Spannung als 555 Volt stand uns zurzeit leider nicht zur Verfügung.)

Tabelle 6.

Temperatur	E = Volt	J = Stromstärke	$\frac{E}{\sqrt{J}}$ = konst.
326°	51	0·83	56·0
	76	1·82	56·2
	101	3·42	54·6
	109	3·84	55·6
	152	7·42	55·4
	202	12·70	56·8
	222	15·65	56·1
	251	20·14	55·8
	303	28·80	56·5
	354	40·05	56·0
	388	47·85	55·8
	405	51·9	55·7
	456	66·1	56·1
	512	83·0	56·2
	555	95·2	56·9

Die optische Untersuchung der in den schlechtleitenden Zustand übergeführten Platte soll nachgeholt werden.

6. Physikalische Untersuchungen an Platten, die nur zum Teil in den schlechtleitenden Zustand übergeführt waren.

Während an unverändertem Glas das Ohmsche Gesetz erfüllt ist, gilt, wie sich eben gezeigt hat, für die Masse der schlechtleitenden Schicht die Parabelbeziehung. Erzeugt man daher in einer Glasplatte durch Elektrolyse zwischen Quecksilberelektroden eine schlechtleitende Schicht, so werden mit wachsender Dicke derselben zunehmende Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auftreten; die Gestalt der Spannungs-Stromstärkekurve wird sich immer mehr der einer Parabel nähern und schliesslich, wenn der absolute Widerstand der schlechtleitenden Schicht gross ist gegen den des unveränderten Glases, wird die Parabelbeziehung praktisch erfüllt sein.

Diese Verhältnisse lassen sich an folgendem Versuch klar übersehen: Eine Natronglasplatte von 1·0 mm Dicke wurde unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen der Elektrolyse unterworfen. Diese wurde nach bestimmten, frei gewählten Zeiten unterbrochen, und die Spannungs-Stromstärkekurve aufgenommen. Hierzu wurden verschiedene bekannte Potentialdifferenzen an die Platte gelegt und die Stärke des durchfliessen-

den Stromes bestimmt unter der Vorsichtsmassregel, die Spannungen nicht länger anliegen zu lassen, als zur Bestimmung der Stromstärke nötig war, um nicht durch den Messungsstrom die Dicke der Schicht merklich zu vergrössern. Nach Beendigung jeder Messungsreihe wurde die Elektrolyse wieder fortgesetzt. Die Resultate enthält folgende Tabelle und Fig. 4.

Tabelle 7.

Temperatur	Volt	Stromunterbrechung nach Elektrolysendauer von: 20 Min.	35 Min.	1 Std.	2 St. 30 M.	5 Std.	25 Std.
		Stromstärke in angen. Einheiten					
319°	51	—	—	—	—	—	0·7
„	110	40	20	10	7	5	3·8
„	222	113	70	36	24	18	16
„	388	262	168	98	71	59	48
„	502	460	272	166	118	102	82
„	555	—	—	—	—	—	96

Aus der Figur geht hervor, dass die Gestalt der Stromstärke-Spannungskurve nach 20 Minuten langer Elektrolyse viel weniger von einer Geraden abweicht, als nach 25 Stunden. Unter den geschilderten Umständen war eine vollkommen genaue Gültigkeit der Parabelbeziehung nicht auffindbar, da der Widerstand der unveränderten Glasmasse nicht ganz zu vernachlässigen war, und auch die E.K. der Zelle: Quecksilber—Platte—kathodisch gebildetes Amalgam der angelegten Spannung entgegenwirkte. Diese Fehlerquellen bestanden bei den Messungen in Tabelle 6 nicht, denn unveränderte Glasmasse war nicht mehr vorhanden, und die Bildung von *Na*-Amalgam an der Kathode fand ebenfalls nicht statt.

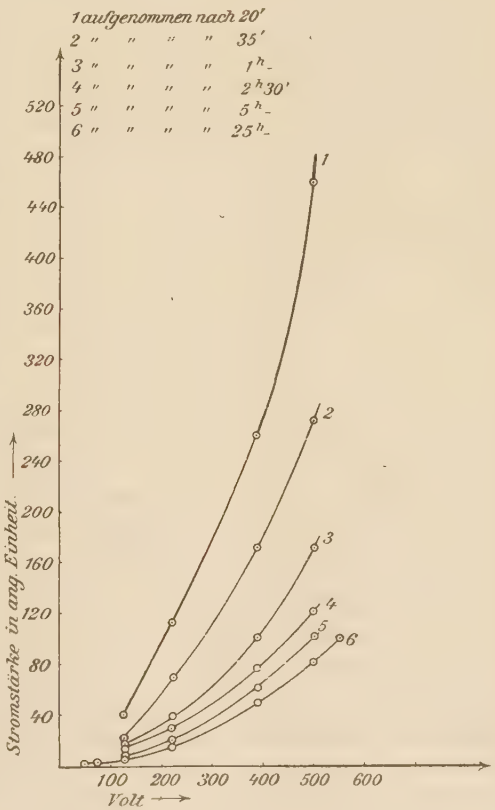

Fig. 4.

Bei der Ausführung obiger Messungen kann eine allfällige Diffusion zwischen der unveränderten Glasmasse und der schlechtleitenden Schicht nicht von Einfluss sein. Fuhr man nämlich nach einer Unterbrechung der Elektrolyse (bis zu 15 Minuten) mit dieser fort, so fand man als Anfangswert jene Stromstärke wieder, bei welcher man die Elektrolyse abgebrochen hatte.

Schliesslich seien noch Versuche wiedergegeben, die an Glasplatten derselben Sorte und Dimension bei derselben Temperatur durchgeführt wurden, wobei man zur Ausführung der Elektrolysen verschiedene konstante Spannungen verwendete. Auch hier kann das Auftreten der Parabelbeziehung erkannt werden, wenngleich die Verhältnisse einigermassen verdeckt erscheinen. Die Versuchsergebnisse enthält folgende Tabelle.

Tabelle 8.

Dimensionen der Glasplatten	Temperatur	Zeit	Stromstärke in angen. Einheiten unter Einwirkung einer Potentialdifferenz von		
			390 Volt	222 Volt	111 Volt
$d = 1{\cdot}0$ mm	319°	0 Min. 10 Sek.	18400	10300	5000
$q = 79$ qmm		30 „	5820	2900	1600
		1 „	2450	1130	600
		2 „	1340	810	505
		3 „	970	635	442 (?)
		5 „	621	496	331
		10 „	432	333	219
		20 „	258	198	122
		30 „	182	150	81
		1 St.	99	83	52
		1 „ 30 „	83	71	42
		2 „	73	54	36
		24 „	49	43	29
		25 „	48	43	29

Wie zu erwarten war, standen die Anfangswerte der Stromstärken sehr nahe im Verhältnis der angelegten Spannungen; es galt also noch recht nahe das Ohmsche Gesetz.

Zur Auffindung der Parabelbeziehung können hier aber nicht die Werte der Stromstärke nach gleicher Elektrolysendauer dienen, denn man würde nicht vergleichbare Verhältnissse betrachten, da die durchgeflossenen Strommengen, also die entzogenen *Na*-Mengen und somit die Dicke der schlechtleitenden Schichten in den drei Fällen nach gleichen Zeiten sehr verschiedene Werte aufweisen.

Betrachtet man jedoch Werte der Stromstärken, die zu Momenten bestehen, in welchen durch die drei Platten gerade gleiche Strommengen geflossen sind, so sind die Verhältnisse wieder vergleichbar. Diese

Momente wurden mit Hilfe der Stromstärke-Zeitkurven durch graphische Integration für die einzelnen Elektrolysen bestimmt.

Tabelle 9.

Bei einer Elektrolysenspannung von	Nach Zeiten von	Wobei die momentanen Stromwerte betrugen
390 Volt	10 Minuten	430
222 „	29 „	160
111 „	88 „	43

Wie die Tabelle zeigt, standen die Werte der anliegenden Spannung im Verhältnis 1 : 2 : 3·5; bei genauer Gültigkeit der Parabelbeziehung wäre ein Verhältnis der Stromstärken zu erwarten gewesen von $1^2 : 2^2 : 3{\cdot}5^2 = 1 : 4 : 12{\cdot}3$; die gefundenen Werte zeigen das Verhältnis 1 : 3·7 : 10·0. Die Abweichungen sind nicht grösser, als man erwarten musste, da der Widerstand der unveränderten Glasmasse eben noch nicht zu vernachlässigen war, auch konnte im vorliegenden Fall eine Berechnung der durchgeschickten Strommenge infolge der bedeutenden und schnellen Änderung der Werte der Stromstärke nur angenähert ausgeführt werden.

Den hier mitgeteilten Versuchen kann noch entnommen werden, dass unter sonst gleichen Bedingungen das Verhältnis der Endstromstärke zur Anfangsstromstärke nicht konstant bleibt, sondern mit Steigerung der angelegten Spannung wächst. Denn bei Erhöhung der Spannung nimmt der Wert der Endstromstärke mit dem Quadrat der Spannung, der Wert der Anfangsstromstärke jedoch nur proportional derselben zu.

Der Wert dieses Verhältnisses hängt jedoch auch noch von der Versuchstemperatur ab.

Um nähern Einblick hierin zu erhalten, war es notwendig, das Anwachsen der Stromstärke mit Erhöhung der Temperatur bei konstanter Spannung an unverändertem Glas mit jenem der *Na*-armen Schicht zu vergleichen.

Wie aus den nachfolgenden Bestimmungen ersehen werden kann, ist letzterer Anstieg grösser als ersterer. Das Verhältnis von Endstromstärke zu Anfangsstromstärke wird also durch Temperaturerhöhung in demselben Sinne wie durch Verwendung von höherer Spannung verändert.

Die Messung der Zunahme des Endstromes bei Temperaturerhöhung wurde an einer Platte ausgeführt, in der man durch langdauernde Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt hatte, so dass ein Einfluss der noch unveränderten Glasmasse praktisch nicht mehr in Betracht kam.

Tabelle 10.

Spannung 390 Volt			
Temperatur	Stromstärke	Temperatur	Stromstärke
268·5°	6·5	320°	86·0
290·0	22·0	325	103·5
295·0	30·0	311	62·5
307·0	48·0	305	50·1
312·0	63·5	301	40·6

Die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur ergab sich nach der Formel $\gamma = \frac{J_2 - J_1}{J_{305}(\vartheta_2 - \vartheta_1)}$ für das Intervall von:

$$290 - 305^0 \text{ zu } \gamma = +0{\cdot}0374;$$
$$305 - 320^0 \text{ zu } \gamma = +0{\cdot}0478.$$

Die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur ist sowohl für unverändertes Natronglas wie für die Masse der schlechtleitenden Schicht durch eine Exponentialfunktion darstellbar. —

Von verschiedenen Seiten sind in den letzten Jahren Versuche gemacht worden, die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur theoretisch zu fassen.

So hat Horton[1]) die von Wehnelt gefundene Funktion der Elektronenabgabe von Oxyden im Vakuum mit der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit dieser Oxyde angewendet.

Unter Zugrundelegung der van 't Hoffschen Gleichung führte Königsberger[2]) speziell die Vorstellung einer Abspaltung von Elektronen ein.

Die Darlegungen von Rasch und Hinrichsen[3]) ergeben für die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur die Formel: $\log W = \frac{\nu}{T} + C$ (worin W der Widerstand, T die absolute Temperatur, ν und C Konstanten sind); $\log W$ und $\frac{1}{T}$ als Koordinaten sollen daher eine Gerade ergeben.

Diese Autoren ziehen zur Bestätigung ihrer Ansicht auch die Messungen von Beetz (loc. cit.) heran, die ihnen die verlangte Gerade ergaben. Immerhin sind die Beetzschen Resultate nicht eindeutig, da es nicht feststeht, ob Beetz den Temperaturkoeffizienten von unverändertem Glas oder die Zunahme der Stromstärke mit der Temperatur

[1]) Phil. Mag. **11**, 505 (1906).
[2]) Jahrb. d. Radio. u. Elektr. **4**, 158 ff. (1907).
[3]) Z. f. Elektroch. **14**, 41 (1908).

an der schlechtleitenden Schicht bezüglich einen Zwischenwert gemessen hat.

Verwendet man die S. 478 angegebenen Werte der Zunahme der Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur für unverändertes Natronglas zur Berechnung nach der Formel: $\log W = \frac{v}{T} + C$, so erhält man ebenfalls eine gerade Linie.

7. Regenerierungsversuche.

Bisher wurde nur von der Ausbildung einer schlechtleitenden Schicht im Glas bei der Elektrolyse mit Quecksilberelektroden gesprochen. Es ergibt sich nun weiter die Frage, ob die Veränderungen, welche beim Entstehen dieser Schicht vor sich gehen, wieder rückgängig gemacht werden können, ob also eine Regenerierung der Masse der Schicht zu ursprünglichem Glas möglich ist, und wir es hier mit einem umkehrbaren Prozess zu tun haben.

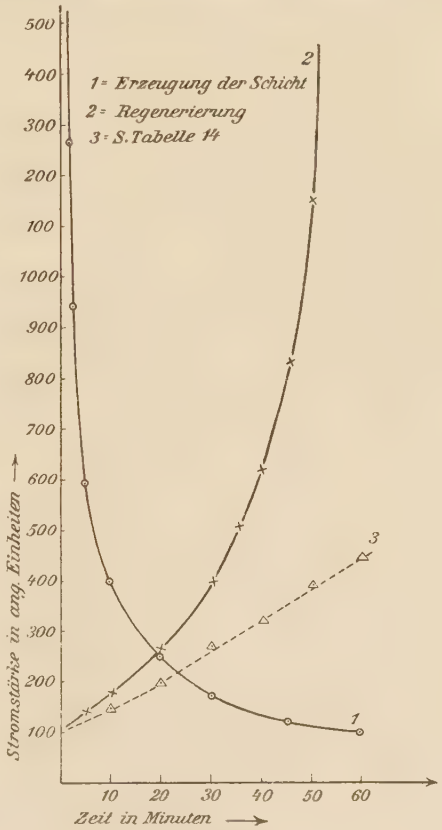

Fig. 5.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Im System *Hg* — Natronglas — *Hg* wurde durch Elektrolyse eine schlechtleitende Schicht erzeugt, nach bestimmter Zeit der Strom unterbrochen, an die Stelle der bisher kathodischen Quecksilbermasse einprozentiges *Na*-Amalgam gebracht und unter vergleichbaren Bedingungen der Strom hierauf in entgegengesetzter Richtung durchgeleitet; es gelangte somit das System *Na*-Amalgam—Natronglas—schlechtleitende Schicht—Quecksilber zur Elektrolyse.

Das gewonnene Resultat enthält folgende Tabelle und Fig. 5 [Kurve (1) und (2)].

Tabelle 11.

Temp.	Pot.-Diff.	Zeit	Stromstärke in ang. Einheiten	
			bei Erzeugung der Schicht	bei Rückbildung der Schicht
318°	390 Volt	0 Min. 10 Sek.	17200	102
„	„ „	0 „ 30 „	5730	—
„	„ „	1 „	2830	109
„	„ „	2 „	1270	—
„	„ „	3 „	945	—
„	„ „	5 „	590	140
„	„ „	10 „	405	180
„	„ „	20 „	250	263
„	„ „	30 „	170	402
„	„ „	35 „	155	511
„	„ „	40 „	—	620
„	„ „	45 „	120	830
„	„ „	50 „	—	1140
„	„ „	55 „	—	2260
„	„ „	56 „	—	6820
„	„ „	60 „	95	90000 [1])

Eine Regenerierung erschien also möglich, denn nach erfolgter Einführung von *Na* in die Schicht zeigte die Platte wieder denselben Wert der Stromstärke, den sie vor Ausbildung der *Na*-armen Schicht aufgewiesen hatte.

Brachte man eine solche Platte auf die Temperatur des Erweichens des Glases, so zeigten sich keine merkbaren Veränderungen. Sie verhielt sich genau so wie ein Glas, das niemals der Elektrolyse unterzogen worden war, und man musste schliessen, dass die Rückbildung der Masse der schlechtleitenden Schicht zu ursprünglichem Glas wirklich durchgeführt war.

Die Tabelle 11 enthält noch folgendes Ergebnis:

Die Regenerierung der Schicht geht schneller vor sich als deren Ausbildung. Zur Erklärung hierfür reicht die Wirkung der E. K. der Zelle *Na*-Amalgam—Natronglas—Quecksilber, die gegen die angelegte Spannung von 390 Volt verschwindet, nicht entfernt aus. Man könnte nun vielleicht annehmen, es wurde durch die Bewegung der *Na*-Ionen die Masse des Glases gewissermassen gelockert, so dass hierdurch eine Rückwanderung dieser Ionen leichter erfolgte. Dann ist es aber schwer verständlich, dass während der Elektrolyse von Glas unter Verwendung einer *Na*-Amalgamanode die Stromstärke bei konstanter Spannung sich mit der Zeit nicht ändert.

[1]) Dieser Wert wurde extrapoliert. Denn derselbe war so gross, dass Unregelmässigkeiten durch Stromwärme eintraten. Man bestimmte diesen Wert der Stromstärke durch eine niedere angelegte Spannung und extrapolierte mittels des Ohmschen Gesetzes.

Wenn auch nach längerem Zuwarten Spuren von Diffusionserscheinungen an Glas immer erkennbar und auch sehr verständlich waren, so ergab sich deren Einfluss als zu gering, um in den Untersuchungen vorliegender Arbeit eine wesentliche Rolle zu spielen (siehe auch S. 489).

Mit Erfolg lassen sich jedoch zur Erklärung die Überlegungen von Warburg[1]) heranziehen, der bei schlechten flüssigen Leitern zum Schluss kam, dass, falls sich Schichten von verschiedener elektrischer Leitfähigkeit bilden, an ihrer Grenze starke elektrische Kräfte auftreten, die ihrer Bildung widerstreben. Auch in unserm Falle haben wir Schichten von verschiedener Leitfähigkeit, und ihr Entstehen wird von jenen elektrischen Kräften erschwert, ihr Verschwinden begünstigt werden.

Die Regenerierung der Schicht kann jedoch auch lediglich durch das kathodisch gebildete *Na*-Amalgam unter der E. K. der gebildeten Zelle *Hg*—Schicht—Glas—*Na*-Amalgam selbst herbeigeführt werden. Um die Stärke des auftretenden Polarisationsstromes zu vergrössern, wurde nach Warburgs Vorgang ein unten geschlossenes Glasrohr von 0·3 mm Wandstärke und 25 qcm einseitiger Elektrodenfläche zum Versuche benutzt. Das Glasrohr wurde zwischen Quecksilberbelegungen der Elektrolyse unterworfen und die Zeit-Stromstärkekurve aufgenommen (Tabelle 12). Nach bestimmter Zeit unterbrach man den Strom und verband die Metallbelegungen durch ein passendes Galvanometer, nachdem man durch momentanes Kurzschliessen dieser Belegungen die Entladung des durch die Elektrolyse gebildeten wirksamen Kondensators herbeigeführt hatte. Hierauf wurde die Intensität des Polarisationsstromes beobachtet. Die Daten des Experimentes enthalten folgende Tabellen.

Tabelle 12.

Primär durchgeleiteter Strom.

Angelegte Spannung	Temp.	Zeit	Stromstärke in ang. Einheiten
110 Volt	288°	0 Min. 10 Sek.	$220 . 10^3$
„ „	„	1 „	$32 . 10^3$
„ „	„	2 „	$16 . 10^3$
„ „	„	3 „	$10 . 10^3$
„ „	„	5 „	$38 . 10^2$
„ „	„	10 „	$20 . 10^2$
„ „	„	20 „	$11 \cdot 10^2$
„ „	„	30 „	600
„ „	„	40 „	540
„ „	„	50 „	440
„ „	„	60 „	380

[1]) Wied. Ann. **54**, 396 (1895).

Tabelle 13.

Polarisationsstrom.

Temp.	Zeit	Stromstärke
288°	0 Min.	—
„	1 „	20
„	2 „	27
„	5 „	50
„	10 „	96
„	20 „	169
„	30 „	274
„	40 „	381
„	50 „	510
„	60 „	633
„	70 „	776
„	80 „	984
„	90 „	1209
„	100 „	1388
„	110 „	1596
„	115 „	1625
„	120 „	1616
„	125 „	934
„	130 „	661
„	140 „	167
„	150 „	122

(Siehe auch Fig. 6.)

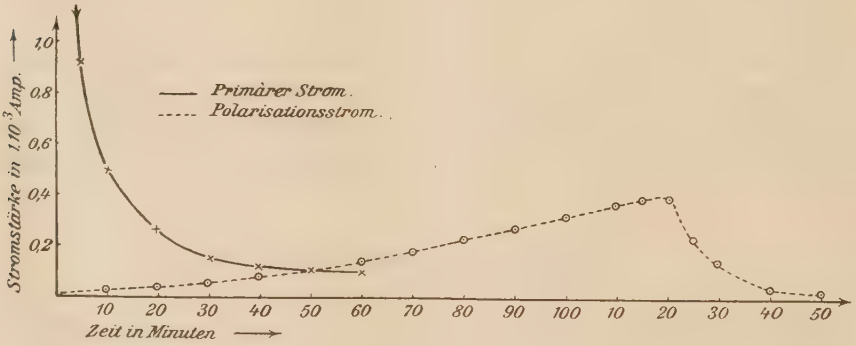

Fig. 6.

Im Polarisationsstrom erkennt man ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Stromstärke mit langsamem Anstieg und schnellem Abfall. Dieser Befund erklärt sich in folgender Weise: Aus dem durch die primäre Elektrolyse des Glases gebildeten *Na*-Amalgam wandern unter der Wirkung der E. K. der Polarisation *Na*-Ionen in die Masse der schlechtleitenden Schicht wieder ein, und dementsprechend sinkt allmählich der Widerstand des Systems bis zum Betrag des ursprünglichen Widerstandes des Glases. Nun wird zwar durch diesen Prozess das Amalgam an *Na* verarmen und hierdurch die E. K. der Polarisation

abnehmen. Aber dieses Sinken erfolgt langsamer als die Zunahme der Leitfähigkeit des Systems, denn aus den Erscheinungen an wässerigen Lösungen ist bekannt, dass der Potentialsprung mit dem Logarithmus der Konzentration sich ändert.

Das Auftreten eines Maximums im Polarisationsstrom hat auch Horton[1]) bei der Elektrolyse von festem Calciumoxyd zwischen *Pt*-Elektroden gefunden und durch die Abnahme der Dicke einer schlechtleitenden Sauerstoffschicht erklärt, die sich beim primären Stromdurchgang gebildet hatte.

Berechnet man durch graphische Integration der Zeit-Stromstärkekurven die Elektrizitätsmenge, die durch die Wirkung der primär angelegten Spannung in 60 Min. in der einen Richtung durch die Platte bewegt wurde, und jene Menge, die hierauf unter der E.K. der Polarisation in entgegengesetzter Richtung in 150 Min. das System durchströmte, so ergibt sich das Verhältnis (rund) 10 : 9.

Haworth[2]) hat ähnliche Erscheinungen der „Polarisation eines Dielektrikums" an Porzellan bei Zimmertemperatur gefunden, und er kam zu dem Schluss, „das Porzellandielektrikum arbeite wie ein Akkumulator".

Schliesslich sei noch folgender Versuch erwähnt: Man erzeugte in einer Glasplatte eine schlechtleitende Schicht; hierauf ersetzte man die anodische Quecksilbermasse durch *Na*-Amalgam und leitete nun weiter in derselben Richtung den Strom hindurch.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet [siehe auch Fig. 5, Kurve (3)]:

Tabelle 14.

Temp.	Pot.-Diff.	Zeit	Stromstärke (in angen. Einheit)	
			bei Erzeugung der Schicht	Bei nachfolgend. *Na*-Belegung
319°	390 Volt	0 Min. 10 Sek.	17900	120
„	„	1 „	2800	122
„	„	5 „	610	131
„	„	10 „	408	140
„	„	20 „	265	210
„	„	30 „	176	282
„	„	40 „	—	320
„	„	50 „	—	404
„	„	1 St.	105	451
„	„	2 „		938
„	„	3 „		1350
„	„	6 „		3100
„	„	20 „		18500

[1]) Phil. Mag. **11**, 505 (1908).

[2]) Vortrag v. d. Royal Society, siehe Helios, 19. Mai 1909.

Die Tabelle lässt erkennen, dass durch die Amalgamanode sofort ein langsames Steigen der Stromstärke eintrat, und nach 20 Stunden schliesslich ein Wert erreicht wurde, der etwa ein Fünftel des ursprünglichen Wertes der Stromstärke ausmachte.

Ein beobachtbarer Anstieg der Werte der Stromstärke bei Verwendung einer *Na*-Amalgamanode war eigentlich nicht erwartet worden. Denn naheliegend schien die Annahme, dass die schlechtleitende Schicht sich unter diesen Verhältnissen durch die ganze Platte hindurch verschöbe, und erst dann, wenn sie an die Kathodenseite gelangte, die Werte der Stromstärke zunähmen. Ein solches Durchwandern der Schicht hätte unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen überaus lange Zeit beansprucht.

Die Versuche lehren jedoch, dass schon nach 20 Stunden eine schlechtleitende Schicht in messbarer Dicke nicht mehr vorhanden war, sonst hätte der verhältnismässig hohe Wert der Endstromstärke nicht beobachtet werden können.

Auch hier dürften die an der Grenzfläche der beiden Schichten auftretenden elektrischen Kräfte den Ausgleich der verschiedenen Leitfähigkeiten durch eine Verteilung der *Na*-Ionen in der schlechtleitenden Schicht bewirkt haben.

Brachte man diese Platte auf höhere Temperatur, so gingen an der Anodenseite Veränderngen vor sich, wie sie auf S. 483 angedeutet sind und im folgenden Kapitel näher besprochen werden. Eine vollständige Regenerierung der Platte zu ursprünglichem Glas war also, wie zu erwarten, nicht erfolgt.

8. Die Sauerstoffentwicklung.

Während der Elektrolyse von Glas zwischen Quecksilberelektroden (320°) konnte bisher als einzig beobachtbarer chemischer Vorgang eine Ausscheidung von *Na* festgestellt werden. Diese *Na*-Menge war äquivalent der durchgesandten Strommenge, solange die untersuchte Platte noch nicht ganz in die Masse des schlechtleitenden Dielektrikums übergeführt war (siehe S. 485).

Die Verarmung an *Na*-Ionen würde nun für die Platte lediglich einen Verlust an positiver Elektrizität und damit eine negative Ladung bedeuten, da kein Gewinn an andern positiven Ionen gegenübersteht[1]), wenn nicht die unbeweglichen Silikationen zur Abgabe ihrer negativen Ladung gezwungen würden. Wir müssen uns also vorstellen, dass

[1]) Durch sorgfältige Versuche wurde der Nachweis erbracht, dass Quecksilber im Glas nach der Elektrolyse auch nicht in Spuren vorhanden war.

diese stattfindet, und zwar nicht in der Weise, wie es gewöhnlich bei der Elektrolyse geschieht, unmittelbar an der Elektrode, sondern an der Stelle, an der sich das Silikation von vornherein befunden hat, da wir ihm ja Unbeweglichkeit zugesprochen haben. Sowie das *Na*-Ion unter dem Einfluss des Stromes sich von ihm fortbewegt, ohne dass ein Ersatz durch ein anderes positives Ion naht, geschieht seinerseits die Abgabe der negativen Elektrizität, die dann ohne Materie nach der Anode wandert.

Diese Verhältnisse bieten eine gewisse Analogie z. B. zur Abscheidung von Jod aus wässerigen Jodkaliumlösungen an der Flüssigkeitsoberfläche[1]), die man erzeugen kann, indem man die Anode in den Luftraum oberhalb der Flüssigkeit bringt. Die Jodionen geben unter diesen Umständen ihre Ladungen an den Luftraum ab, und letztere bewegen sich vielleicht als freie Elektronen weiter zur Anode, während das Jod zurückbleibt.

Die Entladung wird bei den Jodionen bedingt durch die Unmöglichkeit, sich in dem Gasmedium zu bewegen, bei den Silikationen durch ihre Bewegungslosigkeit an sich.

Macht man die Annahme, dass es sich um das Silikation $(SiO_3 + x\,SiO_2)''$[2]) handelt, so könnte man wohl erwarten, dass mit der Entladung dieses Ions ein Zerfall in $(SiO_2 + x SiO_2)$ und O verbunden ist, somit während der Elektrolyse Sauerstoff sich entwickelt.

Nun hatte sich bei den bisher mitgeteilten Versuchen eine Gasentwicklung in keiner Form bemerkbar gemacht; auch waren die Platten nach der Elektrolyse nicht merklich verändert.

Immerhin schien es zweckmässig, einen andern in dieser Richtung gehenden Versuch anzustellen.

Hierzu wurde eine Anordnung getroffen, welche noch Sauerstoffmengen von mehrern Kubikmillimetern zu fassen erlaubte. Hätte dieser sich also während der Elektrolyse äquivalent der ausgeschiedenen *Na*-Menge entwickelt, dann wäre er auf solche Weise bequem zu bestimmen gewesen.

Als Apparat wurde die in Fig. 7 dargestellte Anordnung verwendet, nur dass an Stelle des Quarzrohres (1) (siehe S. 500) ein unten geschlossenes Rohr aus Natronglas angebracht wurde. Dieses füllte man zum Teil mit Quecksilber und stellte es in ein weiteres Glasrohr, das ebenfalls Quecksilber enthielt. Der Strom wurde von der Innenbelegung durch das Glas zur äussern Quecksilbermasse geleitet, und die Elektrolyse bei 290 bis 300° ausgeführt, indem der in der Figur gestrichelte Raum

[1]) Gubkin, Wied. Ann. **32**, 114 (1887); Klüpfel, Drud. Ann. **16**, 574 (1905).

[2]) Möglicherweise steckt in dem Komplexion noch $y Na_2SiO_3$, da ja nur ein Teil des *Na* als Ion wandert.

durch einen elektrischen Ofen auf diese Temperatur gebracht wurde. Die Durchführung des Versuches gestaltete sich ebenso, wie sie später ausführlich beschrieben wird: man versuchte, aus dem vorher evakuierten Rohr das eventuell entstandene Gas abzupumpen und zur Messung zu bringen.

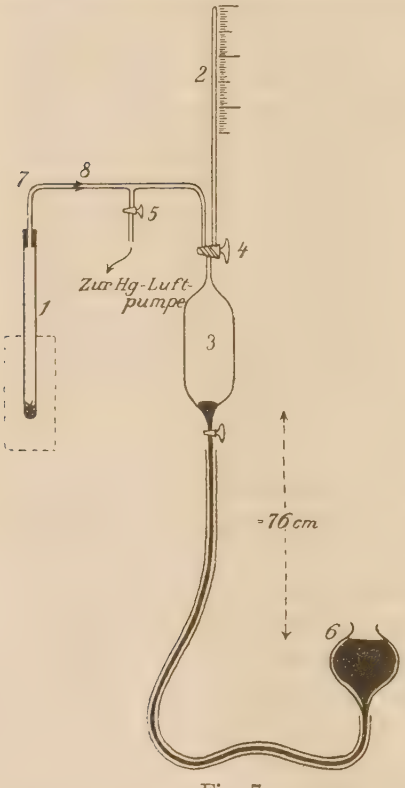

Fig. 7.

Es ergab sich, dass während der Elektrolyse eine nachweisbare Gasmenge nicht auftrat.

Möglich erschien es noch, anzunehmen, dass Sauerstoff zwar abgeschieden wurde, jedoch in der Masse des Glases okkludiert blieb.

Doch sind gerade in Oxyden Gase überaus wenig löslich; weiter spricht die Möglichkeit der Regenerierung der Schicht zu ursprünglichem Glas und die S. 493 erwähnte Tatsache, dass derartig regeneriertes Glas beim Erhitzen auf hohe Temperatur keine Gasentwicklung zeigt, gegen das Auftreten eines Gases während der Elektrolyse und damit gegen einen Zerfall des Silikations bei der Entladung.

Um ein Urteil über die mögliche Grösse von x in dem Ion $(SiO_3 + x\,SiO_2)''$ zu erhalten, muss man die im Glas enthaltene Menge freier SiO_2 berücksichtigen, da diese Masse vor allem für eine Komplexbildung in Betracht kommt. Die chemische Zusammensetzung der Natrongläser lässt maximal auf eine Anlagerung von 3—4 SiO_2 an ein SiO_3'' schliessen.

Auch ist es durchaus möglich, dass sich polymere Ionen bilden, über deren Grösse wir aber nichts Näheres aussagen können. Jedenfalls wird eine Komplexbildung irgend welcher Art durch die Unbeweglichkeit der Silikationen nahegelegt.

Wenn wir nun auch während der Elektrolyse bei 320° keinen Sauerstoff erhielten, so erschien es doch möglich, dass der Zerfall des entladenen Silikations bei einer höhern Temperatur einträte und uns den gewünschten Sauerstoff lieferte. Dies war in der Tat der Fall.

Eine Glasplatte, in der man durch Elektrolyse unter den Bedingungen der Tabelle 2 eine Schicht von hohem Widerstande erzeugt hatte, und die hierdurch nicht merklich verändert schien, wurde im elektrischen Ofen auf die Temperatur des Erweichens erhitzt. War dieses Temperaturintervall erreicht, und begann die Platte ihre Gestalt zu verlieren, so zeigte die Anodenseite eine bemerkenswerte und auffallende Veränderung: soweit die metallische Belegung gereicht hatte, begann sich die Platte zu trüben, schied einen amorphen, weissen Überzug ab und zeigte deutliche Gasentwicklung. Brachte man die derart veränderte Platte wieder auf niedrige Temperatur, so fand man, dass die amorphe, weisse Schicht nicht sehr festhaftete, teilweise durch Glasblasen von der darunterliegenden unveränderten Glasmasse abgehoben erschien und gänzlich mit grössern und kleinern Glasbläschen durchsetzt war. Entfernte man den amorphen weissen Überzug, so gut es ging, durch Abschaben, so liessen sich auf der zurückbleibenden, rauhen und trüben Fläche unter dem Mikroskop neben amorphen undurchsichtigen Massen die eingebetteten Gasbläschen in zahlloser Menge erkennen.

Hierzu sei noch bemerkt, dass eine solche Platte an der Kathodenseite auch nicht Spuren einer Veränderung zeigte; die Kathodenseite blieb ebenso klar und glatt wie nicht elektrolysiertes Glas.

Jene Partien des Glases, in denen eine Entladung der Silikationen stattgefunden hatte, liessen demnach durch Erhitzen eine Gasentwicklung und eine feste Abscheidung, jedenfalls Kieselsäure, deutlich erkennen.

Auf Grund der entwickelten Anschauung müssen wir weiter fordern, dass die Sauerstoffmenge, welche man aus einer elektrolysierten Glasplatte entwickeln kann, äquivalent ist der *Na*-Menge, die man durch die Elektrolyse dem Glas entzogen hat. Es wurde deshalb versucht, die bei der Erhitzung austretende Gasmenge quantitativ zu fassen. Der Gewichtsverlust solcher Platten durch Gasabgabe war zu gering, um seine angenäherte Bestimmung durch Wägung zu erlauben. Bedeutend grössere Genauigkeit gewährte nachstehend beschriebene Messung. Man erhitzte eine Glasplatte, die man vorher der Elektrolyse unterworfen hatte, in einem evakuierten Gefäss, pumpte die entwickelte Gasmenge ab und mass sie bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck.

Zu den Versuchen wurde der in Fig. 7 skizzierte Apparat verwendet.

(1) war ein einseitig geschlossenes Rohr aus geschmolzenem Quarzglas, 20 cm lang, 5 mm weit, 1·5 mm Wandstärke. Der untere Teil dieses Quarzrohres konnte durch einen elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt

werden. Durch dichtes Abdecken dieses Ofens mit Asbestpappe und *Al*-Blech konnte eine Erwärmung des obersten Teiles des Quarzrohres verhindert werden.

(2) war die Messbürette, ein oben geschlossenes 25 cm langes Glasrohr gleichmässigen Lumens, von 2·6 mm Innenweite (im Mittel). Sie wurde (von der Spitze nach abwärts) auf eine Strecke von 10 cm durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Die Messung der in diesem Rohr nach dem Versuch enthaltenen Gasmenge wurde durch Bestimmung der Länge der Gassäule mittels Spiegelglasskala vorgenommen.

(3) war ein Glasballon von etwa 80 ccm Volumen, sein unterer Ansatz stand durch einen dickwandigen, 1 m langen Gummischlauch (mit Stanniolumwicklung) mit einer Niveaubirne in Verbindung, die Quecksilber enthielt. Dieses Glasgefäss (3) diente als Rezipient und zum Abpumpen des in (1) entwickelten Gases; denn durch entsprechendes Heben oder Senken der Niveaubirne konnte dieser Raum entweder mit Quecksilber gefüllt oder evakuiert werden.

(4) war ein doppelt parallel durchbohrter Glashahn, der wechselweise (1) oder (2) mit (3) zu verbinden erlaubte. Bei (5) konnte der ganze Apparat an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen und evakuiert werden.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich folgendermassen:

Das Quarzrohr (1) wurde mit einer Glasplatte[1]) beschickt, die man vorher der Elektrolyse unterworfen hatte, wobei die ausgeschiedene *Na*-Menge bestimmt worden war. Unter Verwendung von Bleiglätte-Glycerinkitt setzte man in das Quarzrohr das kapillardurchbohrte Glasrohr (7) ein, liess trocknen und schloss das Entwicklungsgefäss durch den Schliff (8) an den übrigen Apparat an. Hierauf wurde der ganze Apparat mittels einer Quecksilberluftpumpe möglichst vollständig evakuiert. Unter diesen Umständen stieg beim Heben der Niveaubirne und entsprechender Stellung des Hahnes (4) das Quecksilber in (2) empor und füllte dieses Rohr völlig aus. Wenn auf solche Weise das Vorhandensein von Luft im Apparat nicht mehr festgestellt werden konnte, wurde Hahn (5) geschlossen. Nun brachte man Hahn (4) in die Stellung, durch welche (1) mit (3) verbunden wurde, liess das Quecksilber durch entsprechende Einstellung der Niveaubirne so hoch steigen, dass es den Raum (3) erfüllte, und begann dann mit der Erhitzung. Hatte der elektrische Ofen 1000° erreicht, so wurde diese Temperatur weiter nahe konstant erhalten. Nach Verlauf von 15 Minuten wurde damit ange-

[1]) Zweckmässig zerbrach man die Platte vor dem Einführen in das Quarzrohr in mehrere längliche Stücke, um die Dimension des Gasentwicklungsraumes möglichst zu verkleinern.

fangen, das in (1) entwickelte Gas abzupumpen und nach (2) überzuführen. Zu diesem Zwecke liess man das Quecksilber in (3) sinken und saugte so die Gasmenge aus (1) nach (3). Hierauf wurde Hahn (4) um 180° gedreht, das Quecksilber durch Heben der Niveaubirne emporsteigen gelassen und dadurch das nach (3) übergeführte Gas in den Raum (2) getrieben. War dies geschehen, so drehte man Hahn (4) um eine halbe Drehung, liess das Quecksilber in (3) wieder sinken und saugte somit Gas wieder aus (1) nach (3). Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis man annehmen konnte, dass praktisch aus der geschmolzenen Glasplatte die gesamte Gasmenge entwickelt und nach (2) übergeführt war. Es erschien notwendig, das Abpumpen des Gases während der Erhitzung vorzunehmen, weil das im Quarzrohr geschmolzene Glas dieses beim Erstarren leicht sprengt. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Kontrolle auf Vollständigkeit der Gasentwicklung in der Weise durchzuführen, dass man abkühlen liess, die Gasmenge unter definierten Bedingungen mass, dann wieder erwärmte, von neuem Gas abzupumpen versuchte und schliesslich durch neuerliche Messung des Volumens sich überzeugte, dass die Menge des Gases durch die Wiederholung der Operation sich nicht verändert hatte. Doch wurde, um die Gasentwicklung möglichst vollständig zu machen, das geschmolzene Glas längere Zeit (bis zu 1 Stunde) auf der hohen Temperatur erhalten. War alles Gas in die Messbürette übergeführt, so brachte man Hahn (4) in die Stellung (2), (3). Dann schaltete man die Heizung aus, und liess den Apparat über Nacht abkühlen.

Zur Messung der Gasmenge hob man die Niveaubirne (6) empor, bis das Quecksilber in (2) und der Birne (6) gleich hoch stand, las mittels Spiegelglasskala die Länge der Gassäule ab und bestimmte so das Volumen des Gases bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Durch Reduktion auf Normalbedingungen ergab sich hieraus die gefundene Gasmenge in Kubikzentimetern. Zur Prüfung des Apparates auf Dichthalten wurde ein blinder Versuch gemacht.

Mit dem Apparat wurden die beiden folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Zwei Platten von 1·0 mm Dicke wurden der Elektrolyse unterworfen, die eine 25 Stunden, die andere 48 Stunden lang. Hierbei wurde die Zeit-Stromstärkekurve aufgenommen, woraus sich die durchgesandte Strommenge und somit die ausgeschiedene *Na*-Menge berechnen liess. Ein dieser Menge äquivalentes Sauerstoffvolumen sollte nun durch Erhitzen der Platte gefunden werden.

Eine Zusammenstellung der Werte enthält folgende Tabelle:

Tabelle 15.

	25 Stunden Elektrolyse	48 Stunden Elektrolyse
Ausgeschiedene *Na*-Menge in mg	0·450	0·619
Berechnetes O_2 Volumen in ccm (Normalbedingung)	0·109	0·150
Abgelesene Länge der Gassäule in cm	1·59	2·42
Länge der Gassäule reduziert auf Normalbedingung	1·48	2·26
Beobachtetes O_2 Volumen in ccm (Normalbedingung)	0·080	0·122

Die Übereinstimmung ist nicht gerade gut zu nennen. Die gefundene Gasmenge ist in beiden Fällen kleiner als die berechnete und ungefähr in gleichem Verhältnis. Zur Erklärung hierfür muss bemerkt werden, dass es recht schwer fällt, aus der geschmolzenen Glasmasse bei den verwendeten Temperaturen das Gas quantitativ herauszuschaffen; in einem Falle konnten in der Masse des geschmolzenen und wiedererstarrten Glases mit der Lupe noch Gasbläschen gefunden werden.

Wir glauben, dass die Differenz zwischen Theorie und Versuch nur durch die Fehler der schwer exakt auszuführenden experimentellen Messung bedingt ist, und die tatsächlich entwickelte Sauerstoffmenge der *Na*-Menge äquivalent ist[1]).

9. Die Natur der Stromleitung.

Der Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass einer Natronglasplatte durch Elektrolyse das gesamte wanderungsfähige *Na* entzogen werden kann, und dass die dann noch hindurchgeschickte Strommenge eine Abscheidung von Elektrolysenprodukten nicht mehr erkennen lässt. Dies legt die Ansicht nahe, dass in dem aus Glas durch Entziehung der *Na*-Ionen gebildeten Dielektrikum der Elektrizitätstransport ohne Materialtransport erfolgt. Wollte man dennoch eine Elektrizitätsleitung mit Massenüberführung annehmen, so müsste man, um das Fehlen von Elektrolysenprodukten zu erklären, die Existenz eines „Reststromes" im Sinne Nernsts voraussetzen. Ganz abgesehen davon, dass das Vorhandensein eines solchen „Reststromes" auch für den Nernstschen Stift von verschiedenen Seiten bezweifelt[2]) wird, scheint es für die Masse unserer schlecht-

[1]) Da nach Lage der Verhältnisse ein anderes Gas als Sauerstoff nicht zu erwarten war, so wurde eine Identifizierung des Gases unterlassen. Immerhin soll sie gelegentlich nachgeholt werden.

[2]) J. Königsberger, Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik. **4**, 158 (1907); F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505 (1906). Beide Autoren nehmen aus verschiedenen Gründen an, dass Konvektions- und Diffusionserscheinungen im Nernststift praktisch kaum in Betracht kommen, und sind der Ansicht, es werde nur ein geringer Teil des Stromes durch Ionen transportiert, während in der Hauptsache Elektronenleitung bestehe.

leitenden Schicht ganz ausgeschlossen, Diffusions- und gewöhnliche Konvektionserscheinungen unter den Versuchsbedingungen in solcher Intensität annehmen zu dürfen, dass hierdurch die Grösse des Endstromes erklärlich wird. Denn wir haben gesehen, dass Diffusionserscheinungen in den vorliegenden Untersuchungen kaum bemerkbar waren, Konvektionsphänomene können bei der starren Glasmasse überhaupt nicht in Betracht kommen.

Es erscheint daher die Annahme berechtigt, dass der Durchgang der Elektrizität in dem aus Glas durch Elektrolyse erzeugten Dielektrikum ohne jeden Massentransport erfolgt. Damit steht in bester Übereinstimmung, dass für diese Art der Leitung das Ohmsche Gesetz im Gegensatz zur Stromleitung durch unverändertes Glas nicht mehr gilt, sondern an seine Stelle, wie S. 486 auseinandergesetzt ist, die Parabelbeziehung tritt. Für diese experimentell gefundene Beziehung zwischen Spannung und Stromstärke konnte bei festen Körpern ein Analogon in der Literatur nicht gefunden werden. Denn Prüfungen des Ohmschen Gesetzes sind an Isolatoren nur in geringem Masse ausgeführt[1]) und meist bei Zimmertemperatur mit Material angestellt worden, in dem elektrolytische Leitung fast mit Sicherheit anzunehmen war.

Quincke[2]) hat an dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Spannungen ebenfalls parabelartige Kurven für die Spannungs-Stromstärkekurven gefunden. Eine Erklärung seiner Resultate hat Warburg[3]) durch die Annahme von Schichten verschiedener Leitfähigkeit gegeben. Die gleiche Annahme für unsern Fall zu machen, bei dem die ganze Platte in die schlechtleitende Masse verwandelt war, erscheint zu willkürlich.

Könnte man annehmen, es schiede sich bei der Bildung der schlechtleitenden Schicht in dieser Sauerstoff ab und bliebe dort okkludiert, dann wäre folgende Erklärung naheliegend:

Der Wert der Leitfähigkeit ist allein durch jene des okkludierten Gases gegeben. Dieses steht unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen unter einem Spannungsabfall von 30000—50000 Volt/cm. Dies ist nun gerade das Spannungsgefälle unter dem Luft von Atmosphärendruck ionisiert wird. Unter solchen Umständen tritt nun ebenfalls ein schnelleres als lineares Ansteigen der Stromstärke mit der Spannung auf. Doch dann wäre die genaue Gültigkeit der Parabelbeziehung rein zufällig, was kaum annehmbar erscheint, und ausserdem konnte das

---

[1]) F. H. Exner, Verh. d. deutsch. phys. Ges. z. Berlin **3**, 26 (1901).
[2]) Wied. Ann. **28**, 529 (1886).
[3]) Wied. Ann. **54**, 396 (1895).

Auftreten von Sauerstoff während der Elektrolyse, somit die Entladung des Silikations unter Zerfall, gerade durch die Regenerierungsversuche überaus unwahrscheinlich gemacht werden.

Schliesslich sei noch auf die Arbeiten J. E. Lilienfelds[1]) über Erscheinungen bei der elektrischen Entladung in extrem hohem Vakuum hingewiesen. Unter diesen Bedingungen erfolgt bekanntlich der Transport der Elektrizität durch Elektronen.

Für „das Potentialgefälle in Funktion der Stromdichte" gelangt der Autor experimentell zur Beziehung: $i = \alpha v^2 + \beta$ (worin i die Stromstärke, v die Potentialdifferenz, α und β Konstanten sind). Er kommt zu der Ansicht, „es sei hier die mittlere freie Weglänge der Elektronen ungleich viel kleiner, als dieselbe in Funktion des Gasdruckes sich ergeben würde". Als „Arbeitshypothese" spricht er die Meinung aus, dass der Aktionsradius eines Ions den Kathodenstrahlen gegenüber beim hohen Vakuum derartig zur Wirkung gelangt, dass eine ausserordentliche Verringerung der freien Weglänge der Kathodenstrahlen erreicht wird.

Inwieweit wir berechtigt sind, aus den Erscheinungen der Gasentladung Schlüsse über das Verhalten fester Dielektrika zu ziehen, muss dahingestellt bleiben.

Einstweilen kann nur darauf hingewiesen werden, dass Analogien zwischen dem Verhalten eines äusserst verdünnten Gases und dem Stoff, der durch die Elektrolyse des Glases gewonnen wurde, zu bestehen scheinen. Denn in beiden Fällen ist das stromdurchflossene Medium ein guter Isolator, enthält also nur eine geringe Anzahl freier Elektronen, und der Transport der Elektrizität ist mit merkbarer Massenüberführung nicht verbunden. Der Beziehung $i = \alpha v^2 + \beta$ in verdünntem Gas steht die Gleichung $i = \alpha v^2$, die „Parabelbeziehung" der schlechtleitenden Masse gegenüber; in letztem Falle wäre also β gegen αv^2 zu vernachlässigen.

Die Vorstellung, es sei die freie Weglänge der Elektronen ausserordentlich klein, erscheint für das extrem hohe Vakuum paradox; für einen festen Isolator ist sie sehr plausibel.

10. Die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen in Glas.

Für den Fall der Elektrizitätsleitung durch unverändertes Natronglas lässt sich aus den Ergebnissen vorliegender Arbeit auch die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen berechnen. Da nämlich

---

[1]) J. E. Lilienfels, Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. **60**, 212 (1908).

in diesem Stoff der Stromtransport durch Vermittlung der *Na*-Ionen allein erfolgt, ist hierzu nur die Kenntnis der äquivalenten Leitfähigkeit des Glases notwendig. Diese Grösse ergibt sich nun als das Produkt der spezifischen Leitfähigkeit des Glases und des Glasvolumens, in dem 1 Grammion *Na* enthalten ist. Die spezifische Leitfähigkeit einer Substanz ist bei Verwendung einer Spannung von 1 Volt gleich der Stromstärke in Ampere, die bei der bekannten Anordnung am Würfel von 1 cm Kantenlänge besteht; sie ergab sich für das untersuchte Glas bei 320° zu $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$. Zur Kenntnis des Glasvolumens, das gerade 1 g-Ion *Na* enthielt, müssen die Ergebnisse von S. 485 in Betracht gezogen werden. Nur vier Fünftel der gesamten im Glas enthaltenen *Na*-Menge war in wanderungsfähiger Form, also als *Na*-Ion enthalten. In 1 ccm befanden sich nach den bekannten Daten 0·20 g *Na*-Ionen; folglich war 1 g-Ion, also 23 Gramm *Na*-Ionen in 23/0·20 = 115 ccm Glas enthalten. Die äquivalente Leitfähigkeit A folgt daher zu $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$. $115 = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$. Die Summe der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit der stromführenden Ionen in einer Lösung ist gleich $\frac{A}{96540}$. Somit war für den Fall des untersuchten Natronglases die Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen bei 320° $= \frac{9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}}{96540}$ = rund $1 \cdot 10^{-8}$ cm-sec./Volt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Durch Elektrolyse kann Natronglas in einen schlechtleitenden Stoff umgewandelt werden, dem wesentlich andere Eigenschaften zukommen als der ursprünglichen Masse.

2. Die Elektrizitätsleitung durch diese Substanz ist mit Massentransport nicht verbunden.

3. Für die Stromleitung im erzeugten Dielektrikum gilt nicht das Ohmsche Gesetz, sondern die „Parabelbeziehung“, denn die Stromstärke ändert sich mit dem Quadrat der Spannung.

4. Während der Bildung des schlechtleitenden Mediums aus Natronglas durch Elektrolyse zwischen *Hg*-Elektroden bei 320° ist nur die Abscheidung von *Na* an der Kathode zu beobachten. Unter diesen Versuchsbedingungen entladen sich also die Silikationen nur durch Ladungsabgabe ohne Zerfall.

5. Durch Einführen von *Na*-Ionen kann der durch die Elektrolyse erzeugte Stoff vollständig zu ursprünglichem Glas regeneriert werden.

6. Aus der schlechtleitenden Masse wird durch Erhitzen auf höhere

Temperatur Sauerstoff entwickelt. Seine Menge ist nahe äquivalent der *Na*-Menge gefunden worden, die man dem Glase durch Elektrolyse entzogen hat.

7. Der Absolutwert der Wanderungsgeschwindigkeit der *Na*-Ionen im Natronglas ist bestimmt worden.

Die Untersuchung wird nicht nur auf andere Glassorten, sondern auch auf kristallisierte Stoffe ausgedehnt werden.

Vorliegende Arbeit wurde am physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Auch an dieser Stelle will ich es nicht unterlassen, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Le Blanc, für die Anregung zu dieser Arbeit, seine stets bereite Hilfe und gern gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen. Auch den Herren Privatdozenten Dr. K. Drucker und Dr. H. Freundlich bin ich für wertvollen Rat und lebhaftes Interesse zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Vita.

Ich, Friedrich Paul Kerschbaum, ein Sohn des K. K. Oberlandesgerichtsrates Dr. J. Kerschbaum, wurde am 10. Juli 1887 zu Villach in Kärnten geboren und nach römisch-katholischem Ritus getauft.

Nach Besuch der Volksschule kam ich im Herbst 1897 an das K. K. Staatsgymnasium zu Klagenfurt, das ich im Sommer 1905 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Herbst jenes Jahres bezog ich die Universität Graz, wo ich Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, studierte. Dort hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Praktika der Herren: Doelter, Fuhrmann, Graff, Hemmelmayr, Ippen, Kremann, Meinong, Pfaundler, Scholl, Schrötter, Skraup, Spitzer, Stelzel, Streintz.

Zu Ostern 1908 wandte ich mich nach Leipzig, um Elektrochemie zu studieren. Hier hörte ich die Kollegien der Herren: Le Blanc, Böttger, Des Coudres, Drucker, Fredenhagen, Freundlich, Marx, Rohn. Praktisch arbeitete ich im physikalisch-chemischen Institut.

Seit Beginn dieses Jahres bin ich Privatassistent bei Prof. Le Blanc.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.